

UNIwersytet Medyczny w Łodzi

KATEDRA CHEMII MEDYCZNEJ
ZAKŁAD CHEMII BIONIEORGANICZNEJ

**ĆWICZENIA Z CHEMII OGÓLNEJ
Z ELEMENTAMI CHEMII
NIEORGANICZNEJ I BIONIEORGANICZNEJ**

Praca zbiorowa pod redakcją

prof. dr hab. Justyna Ochockiego

Skrypt dla studentów I-go roku Wydziału Farmaceutycznego

Wersja dla Oddziału Medycyny Laboratoryjnej



Łódź 2010

AUTORZY:

- ćwiczenie 1 - dr Andrzej Kotyński
- ćwiczenie 2 - dr Elżbieta Zyner
- ćwiczenie 3 - dr Urszula Kalinowska-Lis
- ćwiczenie 4 - dr hab. Jolanta Nawrot-Modranka
- ćwiczenie 5 - prof. dr hab. Justyn Ochocki
- ćwiczenie 6 - dr Roman Modranka
- ćwiczenie 7 - dr Irena Dzierkacz

RECENZENT SKRYPTU:

Prof. dr hab. Andrzej Cygański

Recenzentowi skryptu Panu prof. dr hab. Andrzejowi Cygańskiemu z Politechniki Łódzkiej serdecznie dziękujemy za cenne uwagi krytyczne, bardzo pomocne w przygotowaniu ostatecznej wersji niniejszego skryptu.

ISBN 83-88940-43-0

Wydanie czwarte poprawione i uzupełnione

Druk i oprawa: Wydawnictwo Uniwersytetu Medycznego
Dział Wydawnictw i Poligrafii

SPIS TREŚCI:

1.	PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH.....	7
1.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	7
1.2.	OBLICZENIA	10
1.3.	ĆWICZENIA RACHUNKOWE.....	16
1.4.	LITERATURA	19
2.	SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH A STAN RÓWNOWAGI.....	20
2.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	21
2.1.1.	Energia aktywacji.....	21
2.1.2.	Rzędowość reakcji	24
2.1.3.	Czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych.....	25
2.1.3.1.	Wpływ stężenia substancji reagujących	25
2.1.3.2.	Wpływ temperatury.....	26
2.1.4.	Kataliza	27
2.1.5.	Prawo działania mas.....	29
2.1.6.	Czynniki wpływające na przesunięcie stanu równowagi reakcji chemicznej (reguła Le Chateliera-Brauna).	32
2.2.	ĆWICZENIA	34
2.2.1.	Wpływ katalizatora	34
2.2.1.1.	Katalityczna synteza jodku magnezu.....	34
2.2.1.2.	Kataliza dodatnia: homo- i heterogeniczna	34
2.2.1.3.	Kataliza ujemna.....	35
2.2.1.4.	Autokataliza	35
2.2.2.	Wpływ wielkości powierzchni zetknięcia reagentów na szybkość reakcji chemicznej.....	36
2.2.3.	Wpływ stężenia reagentów na stan równowagi chemicznej reakcji	37
2.3.	OBLICZENIA	40
2.4.	ĆWICZENIA RACHUNKOWE.....	41
2.5.	PYTANIA KONTROLNE	42
2.6.	LITERATURA	45
3.	KWASY I ZASADY.....	46
3.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	47
3.1.1.	Teorie kwasów i zasad	48
3.1.1.1.	Teoria protonowa Brönsteda i Lowry'ego.....	48
3.1.1.2.	Teoria kwasów i zasad Lewisa	52
3.1.2.	Stopień i stała dysocjacji.....	53
3.1.3.	Stałe dysocjacji sprzężonego kwasu i zasady.....	55
3.1.4.	Teoria mocnych elektrolitów.....	57
3.1.5.	Prawo rozcieńczeń Ostwalda.....	58
3.1.6.	Dysocjacja jonowa wody. Iloczyn jonowy wody.	59

3.1.7.	Skala kwasowości i zasadowości	60
3.1.8.	Wskaźniki kwasowo-zasadowe	62
3.1.9.	Znaczenie kwasów i zasad w farmacji.....	63
3.2.	ĆWICZENIA	65
3.2.1.	Otrzymywanie słabej zasady	65
3.2.2.	Porównanie mocy kwasów	65
3.2.3.	Określanie pH roztworów za pomocą wskaźników	66
3.2.4.	Wpływ soli słabego kwasu i mocnej zasady na dysocjację słabego kwasu	68
3.2.5.	Wpływ soli słabej zasady i mocnego kwasu na dysocjację słabej zasady	69
3.3.	OBLICZENIA	71
3.4.	ĆWICZENIA RACHUNKOWE.....	72
3.5.	PYTANIA KONTROLNE	73
3.6.	LITERATURA	75
4.	HYDROLIZA SOLI I ROZTWORY BUFOROWE.....	76
4.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	77
4.1.1.	Hydroliza soli (reakcje protolityczne).....	77
4.1.2.	Stała, stopień hydrolizy, pH roztworów soli	81
4.1.2.1.	Hydroliza anionowa soli.....	81
4.1.2.2.	Hydroliza kationowa soli	84
4.1.2.3.	Hydroliza soli słabej zasady anionowej i słabego kationowego kwasu	85
4.1.3.	Roztwory buforowe.....	86
4.2.	ĆWICZENIA	91
4.2.1.	Badanie odczynu wodnych roztworów soli	91
4.2.2.	Wpływ rozcieńczenia na reakcję hydrolizy	92
4.2.3.	Wpływ mocy kwasu i zasady, z których powstała sól, na odczyn roztworów wodnych tych soli.....	93
4.2.3.1.	Wpływ mocy kwasu	93
4.2.3.2.	Wpływ mocy zasady.....	94
4.2.4.	Bufory	95
4.3.	OBLICZENIA	97
4.4.	ĆWICZENIA RACHUNKOWE.....	98
4.5.	PYTANIA KONTROLNE	99
4.6.	LITERATURA	101
5.	ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI	102
5.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	103
5.1.1.	Roztwór nasycony. Rozpuszczalność.....	103
5.1.2.	Stała rozpuszczalności	103
5.1.3.	Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu	105
5.1.3.1.	Wpływ jonów obcych (efekt solny).....	105

5.1.3.2.	Wpływ wspólnego jonu.....	105
5.1.4.	Określenie rozpuszczalności na podstawie stałej rozpuszczalności	106
5.1.5.	Amid kwasu tiooctowego (AKT)	109
5.1.6.	Wpływ pH roztworu siarkowodoru na stężenie jonów siarczkowych	110
5.1.7.	Selektywne wytrącanie siarczków metali	111
5.2.	ĆWICZENIA	112
5.2.1.	Wytrącanie frakcjonowane.....	112
5.2.2.	Całkowite usunięcie jonu z roztworu na zasadzie różnic wartości stałych rozpuszczalności dwóch osadów.....	113
5.2.3.	Wpływ stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność soli słabych kwasów.....	114
5.2.4.	Wpływ stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych (pH roztworu) na wytrącanie osadów siarczków kationów metali.....	115
5.2.5.	Otrzymywanie soli trudno rozpuszczalnej z innej soli również trudno rozpuszczalnej.....	116
5.3.	OBLICZENIA	119
5.4.	ĆWICZENIA RACHUNKOWE.....	121
5.5.	PYTANIA KONTROLNE	122
5.6.	LITERATURA	124
6.	PRZENOSZENIE ELEKTRONÓW, REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI.....	125
6.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	126
6.1.1.	Samorzutne reakcje utlenienia i redukcji.....	126
6.1.2.	Ogniwa i ich potencjały.....	127
6.1.2.1.	Potencjał normalny półogniw.....	127
6.1.3.	Szereg napięciowy (elektrochemiczny) metali	128
6.1.4.	Reakcje metali z kwasami i zasadami	128
6.1.5.	Szereg utleniająco-redukujący	129
6.1.6.	Wpływ czynników na przebieg reakcji utleniania i redukcji	129
6.1.7.	Wpływ środowiska reakcji na zmianę stanu równowagi chemicznej	129
6.1.8.	Równoważnik elektrochemiczny (mol elektrochemiczny) w reakcjach utleniania i redukcji.....	129
6.1.9.	Biochemiczne aspekty procesów utleniania i redukcji	130
6.1.10.	Proces elektrolizy - wymuszone reakcje utleniania i redukcji.....	131
6.2.	ĆWICZENIA	133
6.2.1.	Reaktywność metali wobec kwasów i zasad.....	133
6.2.2.	Zdolności utleniające a stopień utlenienia pierwiastka.....	134
6.2.3.	Reaktywność niemetali.....	135
6.2.4.	Wpływ pH na odwracalność reakcji utleniania i redukcji	136
6.2.5.	Wpływ pH na przebieg reakcji utleniania i redukcji	137
6.3.	OBLICZENIA	139
6.4.	ĆWICZENIA RACHUNKOWE.....	139
6.5.	PYTANIA KONTROLNE	140
6.6.	LITERATURA	143

7.	ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE.....	144
7.1.	PODSTAWY TEORETYCZNE.....	145
7.1.1.	Kompleksy obojętne. Jony kompleksowe. Pisanie wzorów.	145
7.1.2.	Centrum koordynacyjne. Atomy koordynujące. Liczba koordynacji	146
7.1.3.	Woda jako ligand - akwakompleksy	147
7.1.4.	Ligandy jednokoordynacyjne	148
7.1.5.	Ligandy wielokoordynacyjne. Chelaty	149
7.1.6.	Kompleksy wielordzeniowe	154
7.1.7.	Nomenklatura związków kompleksowych	154
7.1.8.	Izomeria związków kompleksowych.....	156
7.1.9.	Równowagi jonowe w roztworach kompleksów. Stała trwałości	158
7.2.	ĆWICZENIA	160
7.2.1.	Ligandy jednokoordynacyjne	160
7.2.1.1.	Woda jako ligand - akwakompleksy.....	160
7.2.1.2.	Anion wodorotlenowy jako ligand	161
7.2.1.3.	Amoniak jako ligand	163
7.2.1.4.	Porównanie trwałości kompleksów Fe(III) z różnymi ligandami	165
7.2.1.5.	Tworzenie kompleksów kationowych i anionowych.....	165
7.3.	ZADANIA	167
7.4.	PYTANIA KONTROLNE	170
7.5.	LITERATURA	172
8.	ODPOWIEDZI DO ĆWICZEŃ RACHUNKOWYCH	173

Ćwiczenie nr 1

1. PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH

- 1.1. Postawy teoretyczne
- 1.2. Obliczenia
- 1.3. Ćwiczenia rachunkowe
- 1.4. Literatura

1.1. Podstawy teoretyczne

Dział chemii zajmujący się stosunkami wagowymi, w jakich reagują pierwiastki i związki chemiczne, oraz podstawowymi prawami dotyczącymi składu ilościowego związków nazywa się stechiometrią, od greckiego στοιχειον = pierwiastek, element i μετρο = mierzyć, liczyć.

W obliczeniach chemicznych przedstawionych w tym skrypcie stosujemy jednostki masy i objętości przyjęte przez Farmakopeę Polską (FP V) i zgodne z międzynarodowym układem jednostek SI. Jednostki masy to:

- kilogram kg
- gram g
- miligram mg
- mikrogram μg

przy czym: $1\text{kg} = 10^3\text{g} = 10^6\text{mg} = 10^9\mu\text{g}$

Pomimo, że układ SI określa jako podstawową jednostkę objętości metr sześcienny (m^3) to w medycynie i farmacji posługujemy się następującymi jednostkami:

- litr l
- mililitr ml
- mikrolitr μl

przy czym: $1\text{l} = 10^3\text{ml} = 10^6\mu\text{l}$

Podstawą obliczeń chemicznych są następujące jednostki i prawa chemiczne:

Mol - jednostka liczności materii; jest to ilość substancji zawierającej tyle cząstek (atomów, cząsteczek, jonów, elektronów, itp.) ile atomów zawartych jest w 12 g izotopu węgla ^{12}C .

Liczba cząstek zawartych w jednym molu jakiejś substancji, zwana **liczbą Avogadra**, wynosi

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masa molowa (M) [g/mol] - masa jednego mola cząstek substancji, równa liczbowo masie atomowej dla pierwiastka lub cząsteczkowej dla związku chemicznego.

Objętość molowa [l/mol] - objętość jednego mola atomów lub cząsteczek substancji. Dla gazów jest ona w przybliżeniu stała i wynosi 22,4 l/mol w warunkach normalnych (temperatura $T = 273,15 \text{ K}$, ciśnienie $p = 1013 \text{ hPa}$).

Prawo stałości składu - stosunek mas pierwiastków w związku chemicznym jest stały i charakterystyczny dla danego związku.

Prawo zachowania masy - masa produktów reakcji równa jest masie substratów.

Dla ilościowego opisu przemian chemicznych należy przypomnieć pojęcie gęstości. **Gęstość** [d lub ρ] jest to stosunek masy ciała (m) do jego objętości (V):

$$d = \frac{m}{V}$$

Gęstość można wyrażać w różnych jednostkach; w praktyce gęstość ciał stałych i cieczy podaje się w [g/ml], a gazów – w [g/l].

Większość omawianych dalej reakcji przeprowadza się w roztworach.

Roztwór jest mieszaniną jednorodną, składającą się z substancji rozpuszczonej, jednej lub kilku, i rozpuszczalnika. W roztworach ciekłych rozpuszczalnikiem jest ciecz (woda, alkohol, benzyna, aceton itd.), a substancją rozpuszczoną ciała stałe, ciecze i gazy. Szczególnym przypadkiem jest **roztwór nasycony**, który zawiera maksymalną ilość substancji rozpuszczonej w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu zewnętrznym.

Wielkością określającą ilościowo skład roztworu jest stężenie roztworu.

Do najbardziej podstawowych dla farmaceuty - należą:

- stężenie molowe
- stężenie procentowe (ułamek masowy wyrażony w procentach)

Rzadziej stosowane są:

- ułamek objętościowy
- ułamek molowy

Stężenie molowe jest stosunkiem liczby moli substancji rozpuszczonej do objętości roztworu wyrażonej w litrach

$$c_m = \frac{n_s}{V} \text{ [mol/l]}$$

gdzie:

n_s - liczba moli substancji w roztworze [mol]

V - objętość roztworu [l]

inaczej jest to ilość moli substancji jaka zawarta jest w 1 l roztworu

$$n_s = \frac{m_s}{M}$$

m_s - masa substancji rozpuszczonej [g]

M - masa molowa tej substancji [g/mol].

Stężenie procentowe (ułamek masowy wyrażony w procentach) jest to stosunek masy składnika do masy całego roztworu

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

gdzie:

m_s - masa substancji rozpuszczonej [g]

m_r - masa roztworu [g]

inaczej jest to liczba gramów substancji zawarta w 100 g roztworu.

Ułamek objętościowy - jest to stosunek objętości składnika do objętości roztworu

$$v = \frac{V_s}{V}$$

V_s - objętość substancji rozpuszczonej [l]

V - objętość roztworu [l]

Często stężenie to wyrażane jest w procentach i nazywane **procentem objętościowym** - % (V/V).

Ułamek molowy - jest to stosunek liczby moli składnika do sumy liczby moli wszystkich składników układu.

$$x = \frac{n_s}{\sum n_i}$$

n_s - liczba moli składnika [mol]

$\sum n_i$ - suma liczby moli wszystkich składników układu [mol]

Stężenie to wyraża się też jako procent molowy - % (n/n).

1.2. Obliczenia

1.2.1. Obliczyć skład procentowy siarczanu(VI) baru (BaSO_4)

Masa mola BaSO_4 wynosi:

$$137 \text{ g} + 32 \text{ g} + 4 \cdot 16 \text{ g} = 233 \text{ g}$$

zawiera on 137 g baru, 32 g siarki i 64 g tlenu.

Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków wynosi:

$$\% \text{Ba} = \frac{137 \text{ g}}{233 \text{ g}} \cdot 100\% = 58,8\%$$

$$\% \text{S} = \frac{32 \text{ g}}{233 \text{ g}} \cdot 100\% = 13,7\%$$

$$\% \text{O} = \frac{64 \text{ g}}{233 \text{ g}} \cdot 100\% = 27,5\%$$

Odpowiedź: Skład procentowy siarczanu(VI) baru: 58,8% Ba, 13,7% S i 27,5% O.

1.2.2. Ustalić wzór empiryczny (najprostszy) związku zawierającego 59% sodu i 41% siarki

Poszukiwany wzór ma postać: Na_xS_y

gdzie x i y to ilości moli odpowiednio sodu i siarki w jednym molu związku.

W 100 g tej substancji jest 59 g Na i 41 g S; masa molowa sodu wynosi 23 g/mol a masa molowa siarki wynosi 32 g/mol

czyli

$$x : y = \frac{59}{23} : \frac{41}{32} = 2,56 : 1,28$$

a po podzieleniu przez mniejszą liczbę: $x : y = 2 : 1$

Odpowiedź: Wzór empiryczny ma postać Na_2S .

1.2.3. Podaj wzór sumaryczny (rzeczywisty) tlenku chloru, który zawiera 52,6% Cl, a jego gęstość, w warunkach normalnych, wynosi 3,01 g/l.

Aby ustalić wzór empiryczny: Cl_xO_y

zauważmy, że 100 g tego tlenku zawiera 52,6 g Cl i 47,4 g O, czyli

$$\frac{52,6 \text{ g}}{35,5 \text{ g/mol}} = 1,48 \text{ moli Cl}$$

$$\frac{47,4 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 2,96 \text{ moli O}$$

$$x : y = 1,48 : 2,96 = 1 : 2$$

wzór empiryczny : ClO_2

W celu ustalenia wzoru rzeczywistego należy obliczyć masę molową tlenku.

Korzystamy z podanej gęstości i znanej objętości molowej gazów

$$22,4 \text{ l/mol} \cdot 3,01 \text{ g/l} = 67,4 \text{ g/mol}$$

Dla wzoru ClO_2 masa wynosi 67,5 g/mol, czyli wzór empiryczny jest równocześnie wzorem rzeczywistym.

1.2.4. Ile g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ należy odważyć, aby przygotować 1 kg 8% roztworu wodnego tej soli?

W 1 kg roztworu jest zawarte

$$\frac{8 \%}{100 \%} \cdot 1000 \text{ g} = 80 \text{ g CuSO}_4$$

lub

$$\begin{array}{rcl} 8 \text{ g CuSO}_4 & \text{---} & 100 \text{ g roztworu} \\ x \text{ g} & \text{---} & 1000 \text{ g} \\ x = 80 \text{ g CuSO}_4 & & \end{array}$$

Masa molowa CuSO_4 wynosi 160 g/mol (64 g + 32 g + 4 · 16 g)

a mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 250 g, czyli w 250 g soli uwodnionej znajduje się 160 g bezwodnego CuSO_4 .

Potrzebną ilość soli uwodnionej obliczymy z proporcji

$$\begin{array}{rcl} 160 \text{ g CuSO}_4 & \text{w} & 250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \\ 80 \text{ g CuSO}_4 & \text{w} & x \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \\ x = 125 \text{ g} & & \end{array}$$

Odpowiedź: Należy odważyć 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

1.2.5. Oblicz stężenie molowe 14% roztworu chlorku sodu (NaCl), jeżeli gęstość tego roztworu wynosi 1,10 g/ml.

Weźmy 1 litr tego roztworu. Jego masa wynosi

$$m = V \cdot d$$

$$1000 \text{ ml} \cdot 1,10 \text{ g/ml} = 1100 \text{ g}$$

jest w nim zawarte

$$\frac{14 \%}{100 \%} \cdot 1100 \text{ g} = 154 \text{ g NaCl}$$

masa molowa NaCl = 58,5 g/mol (23 g + 35,5 g)

$$\frac{154 \text{ g}}{58,5 \text{ g/mol}} = 2,63 \text{ mola NaCl}$$

Odpowiedź: Stężenie molowe 14% roztworu NaCl wynosi 2,63 mol/l.

1.2.6. Jaka ilość węglanu potasu należy wziąć do przygotowania 1,5 litra 2,5 mol/l roztworu?

Roztwór ten zawiera

$$1,5 \text{ l} \cdot 2,5 \text{ mol/l} = 3,75 \text{ mola } \text{K}_2\text{CO}_3$$

masa molowa K_2CO_3 wynosi 138 g/mol ($2 \cdot 39 \text{ g} + 12 \text{ g} + 3 \cdot 16 \text{ g}$)

powyższa ilość moli ma masę

$$3,75 \text{ mola} \cdot 138 \text{ g/mol} = 517,5 \text{ g}$$

Odpowiedź: Należy wziąć 517,5 g węglanu potasu.

1.2.7. Ile ml 65% kwasu azotowego(V), o gęstości 1,39 g/ml, potrzeba do sporządzenia 2 litrów 0,25 mol/l roztworu?

Przygotowywany roztwór zawiera

$$2 \text{ l} \cdot 0,25 \text{ mol/l} = 0,5 \text{ mola } \text{HNO}_3$$

Masa molowa HNO_3 wynosi 63 g/mol ($1 \text{ g} + 14 \text{ g} + 3 \cdot 16 \text{ g}$)

Ilość kwasu w roztworze

$$0,5 \text{ mola} \cdot 63 \text{ g/mol} = 31,5 \text{ g } \text{HNO}_3$$

Taka ilość musi być zawarta w kwasie stężonym, czyli potrzeba

$$\frac{31,5 \text{ g}}{65 \%} \cdot 100 \% = 48,5 \text{ g } 65 \% \text{ HNO}_3$$

po przeliczeniu na objętość

$$\frac{48,5 \text{ g}}{1,39 \text{ g/ml}} = 34,9 \text{ ml}$$

Odpowiedź: Potrzeba 34,9 ml 65% kwasu azotowego(V).

1.2.8. Ile ml perhydroflu (30% H_2O_2) i ile wody należy użyć do przyrządzenia 0,5 l wody utlenionej (3% H_2O_2). Gęstość perhydroflu 1,11 g/ml. Ze względu na rozcieńczenie możemy przyjąć, że gęstość roztworu docelowego jest równa gęstości wody i wynosi 1 g/ml.

Masa wody utlenionej

$$500 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g/ml} = 500 \text{ g}$$

zawiera ona

$$\frac{3\% \cdot 500 \text{ g}}{100\%} = 15 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

ilość taka zawarta jest w

$$\frac{15 \text{ g}}{30\%} \cdot 100\% = 50 \text{ g perhydrolu}$$

czyli w objętości

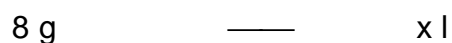
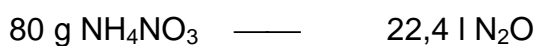
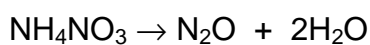
$$\frac{50 \text{ g}}{1,11 \text{ g/ml}} = 45 \text{ ml perhydrolu}$$

resztę, czyli 455 ml (500 - 45) stanowi woda.

Odpowiedź: Należy wziąć 45 ml perhydrolu i 455 ml wody.

1.2.9. Azotan(V) amonu (NH_4NO_3) ogrzany do temperatury 170°C rozkłada się na tlenek diazotu (N_2O) i parę wodną. Ile litrów N_2O , w warunkach normalnych, można otrzymać z 8 g azotanu(V) amonu?

Reakcja przebiega wg równania:



$$x = \frac{8 \text{ g} \cdot 22,4 \text{ l}}{80 \text{ g}} = 2,24 \text{ l}$$

Odpowiedź: Z 8 g azotanu(V) amonu można otrzymać 2,24 litra N_2O .

1.2.10.

Rp. 0,25 % Sol. Argenti nitrici 250,0

albo: Ile gramów azotanu srebra należy odważyć, ażeby przygotować 250 g 0,25 % roztworu?

$$\begin{array}{l} 0,25 \text{ g AgNO}_3 \quad \text{—} \quad 100 \text{ g roztworu} \\ x \text{ g} \quad \text{—} \quad 250 \text{ g} \\ x = 0,625 \text{ g AgNO}_3 \end{array}$$

Odpowiedź: Należy odważyć 0,625 g azotanu srebra i uzupełnić wodą do 250 g.

1.2.11. W jakim stosunku wagowym należy mieszać ze sobą 3% i 10% roztwór kwasu octowego, aby otrzymać 6% roztwór?

I sposób

Oznaczmy

x - ilość 3% roztworu

y - ilość 10% roztworu

ilość kwasu w 3% roztworze

$$m_1 = \frac{3\% \cdot x}{100\%}$$

ilość kwasu w 10% roztworze

$$m_2 = \frac{10\% \cdot y}{100\%}$$

ilość kwasu w roztworze docelowym

$$m_s = m_1 + m_2$$

z definicji stężenia procentowego

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

gdzie $m_r = x + y$ masa 6% roztworu

mamy:

$$6\% = \frac{\frac{3 \cdot x}{100} + \frac{10 \cdot y}{100}}{x + y} \cdot 100\%$$

$$6 = \frac{3x + 10y}{x + y}$$

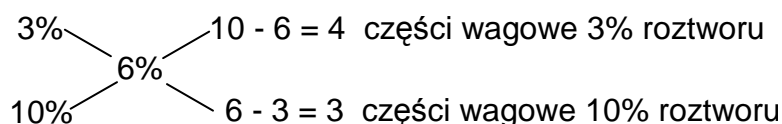
$$6x + 6y = 3x + 10y$$

$$3x = 4y$$

$$\frac{x}{y} = \frac{4}{3}$$

Odpowiedź: Roztwory 3% i 10% należy mieszać odpowiednio w stosunku wagowym 4:3.

II sposób (z tzw. reguły krzyżowej mieszanin)



1.3. Ćwiczenia rachunkowe

- 1.3.1. Wyprowadź wzory empiryczne następujących połączeń:
 - a) 79,5% Cu i 20,5% S
 - b) 12,06% Na, 11,35% B, 29,36% O i 47,23% H₂O
- 1.3.2. Oblicz skład procentowy pierwiastków w następujących związkach: Na₂S₂O₃ i K₂Cr₂O₇.
- 1.3.3. Oblicz stężenie procentowe roztworu zawierającego 40 g cukru w 280 g wody.
- 1.3.4. Ile gramów NaOH potrzeba do przygotowania 3 litrów 10% roztworu o gęstości 1,1 g/ml.
- 1.3.5. Ile gramów boraksu Na₂B₄O₇ · 10 H₂O i ile wody należy wziąć do przygotowania 0,5 kg 5% roztworu?
- 1.3.6. Rp. 10% Sol. Formaldehydi 150,0
Albo: Ile gramów 40% formaldehydu należy odważyć, ażeby przygotować 150 g 10% roztworu formaliny?
- 1.3.7. Rp. 2% Sol. Acidi borici 500,0
Albo: Przygotuj 500 gramów 2% roztworu kwasu bornego.
- 1.3.8. Rp. 3% Sol. Kalii jodati 180,0
Albo: Ile gramów jodku potasu należy użyć i ile wody, aby przygotować 180 gramów 3% roztworu?
- 1.3.9. Ile wody należy dodać do 100 ml 20% roztworu H₂SO₄ (d = 1,14 g/ml), żeby otrzymać roztwór 5%-owy?
- 1.3.10. Ile ml 36% HCl o gęstości d = 1,18 g/ml należy użyć aby przygotować 1,5 litra 0,2 mol/l kwasu chlorowodorowego?

- 1.3.11. Jaką ilość NaNO_3 należy wziąć do przygotowania 300 ml 0,2 mol/l roztworu?
- 1.3.12. Jakie jest stężenie w mol/l stężonego 65% kwasu azotowego(V) o gęstości 1,39 g/ml?
- 1.3.13. Jaką objętość stężonego 98% kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,84 g/ml należy użyć w celu przygotowania 3 litrów 0,5 mol/l roztworu?
- 1.3.14. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć 200 ml 10% roztworu NaOH o $d = 1,11$ g/ml, aby otrzymać roztwór o stężeniu 0,5 mol/l?
- 1.3.15. Ilu molowy roztwór H_2SO_4 otrzymamy przez rozcieńczenie 50 ml 98% kwasu siarkowego(VI) o gęstości $d = 1,84$ g/ml do objętości 2 litrów?
- 1.3.16. Do 100 ml 40% roztworu NaOH o gęstości $d = 1,43$ g/ml dodano 1400 g wody. Oblicz stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
- 1.3.17. Ile gramów 30% H_2SO_4 o gęstości $d = 1,22$ g/ml potrzeba do przygotowania 500 ml roztworu o stężeniu 2 mol/l?
- 1.3.18. Ile gramów 40% roztworu wodorotlenku sodu i ile gramów wody należy użyć w celu przygotowania 500 g 15% roztworu?
- 1.3.19. Do 150 g 65% roztworu HNO_3 o gęstości $d = 1,4$ g/ml dodano 350 g wody. Oblicz stężenie procentowe i molowe otrzymanego roztworu.
- 1.3.20. Do zobojętnienia 50 ml roztworu NaOH użyto 40 ml roztworu HCl o stężeniu 0,25 mol/l. Oblicz stężenie molowe zasady.
- 1.3.21. Do 50 ml 20% kwasu solnego o gęstości $d = 1,1$ g/ml dodano 15 g KOH. Jaki będzie odczyn otrzymanego roztworu?
- 1.3.22. Ile mililitrów 63% HNO_3 o gęstości $d = 1,38$ g/ml należy użyć aby przygotować 2 litry 0,1 mol/l kwasu azotowego(V)?
- 1.3.23. Spirytus salicylowy jest 2% roztworem kwasu salicylowego w alkoholu etylowym. Jaka objętość alkoholu o gęstości 0,79 g/ml jest potrzebna do otrzymania 500 g spirytusu salicylowego?
- 1.3.24. Ile gramów kwasu salicylowego i ml alkoholu zawarte jest w 200 ml 2% spirytusu salicylowego o gęstości 0,80 g/ml?
- 1.3.25. Jodyna jest 10% roztworem jodu w alkoholu etylowym. Ile gramów jodu i ile ml alkoholu potrzeba do sporządzenia 300 g jodyny? Gęstość alkoholu wynosi 0,79 g/ml.

Obliczenia uzupełniające

- 1.3.26. Do roztworu zawierającego 10 g H_2SO_4 dodano 9 g NaOH. Jaki odczyn będzie miał otrzymany roztwór?
- 1.3.27. Do roztworu 49 g kwasu siarkowego(VI) dodano 45 g wodorotlenku sodu. Ile gramów soli otrzymano?
- 1.3.28. Ile moli H_2O otrzyma się podczas redukcji 2 g Cu_2O do miedzi metalicznej?
- 1.3.29. Dytlenek węgla otrzymuje się w laboratorium działając kwasem chlorowodorowym na marmur. Ile go potrzeba do otrzymania 84 litrów CO_2 (warunki normalne) przy założeniu, że marmur to czysty CaCO_3 ?
- 1.3.30. Do roztworu zawierającego 26,1 g azotanu(V) baru dodano roztworu w którym było 0,25 mola siarczanu(VI) sodu i odsączono osad. Co zawiera przesącz?
- 1.3.31. Czy 10 litrów tlenu wystarczy do całkowitego spalania 14 g tlenku węgla?
- 1.3.32. Ile milimoli jodku potasu zawiera roztwór, z którego po dodaniu nadmiaru azotanu(V) srebra otrzymano 0,54 g osadu (po wysuszeniu).

1.4. Literatura

- 1.4.1. Cygański A., „Chemiczne metody analizy ilościowej”, wydanie V, WNT, Warszawa, 1999 r.
- 1.4.2. Pazdro K.M., „Zbiór zadań z chemii dla szkół średnich”, wydanie VII, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa 1992 r.
- 1.4.3. Glinka N., „Zadania i ćwiczenia z chemii ogólnej”, wydanie XII, PWN, Warszawa 1973 r.
- 1.4.4. Sygniewicz J., Marcinkowski R., Zewald W., Torbicka M., „Zbiór zadań z chemii. Stechiometria”, Żak - Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1995 r.

Ćwiczenie nr 2

2. SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH A STAN RÓWNOWAGI

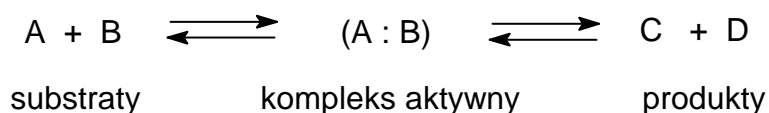
- 2.1. Podstawy teoretyczne
 - 2.1.1. Energia aktywacji
 - 2.1.2. Rzędowość reakcji
 - 2.1.3. Czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych
 - 2.1.3.1. Wpływ stężenia substancji reagujących
 - 2.1.3.2. Wpływ temperatury
 - 2.1.4. Kataliza
 - 2.1.5. Prawo działania mas
 - 2.1.6. Czynniki wpływające na stan równowagi reakcji chemicznej (reguła Le Chateliera-Brauna)
- 2.2. Ćwiczenia
 - 2.2.1. Wpływ katalizatora
 - 2.2.1.1. Katalityczna synteza jodku magnezu
 - 2.2.1.2. Kataliza dodatnia: homo- i heterogeniczna
 - 2.2.1.3.. Kataliza ujemna
 - 2.2.1.4. Autokataliza
 - 2.2.2. Wpływ wielkości powierzchni zetknięcia reagentów na szybkość reakcji chemicznej
 - 2.2.3. Wpływ stężenia reagentów na stan równowagi chemicznej reakcji
- 2.3. Obliczenia
- 2.4. Ćwiczenia rachunkowe
- 2.5. Pytania kontrolne
- 2.6. Literatura

2.1. Podstawy teoretyczne

2.1.1. Energia aktywacji

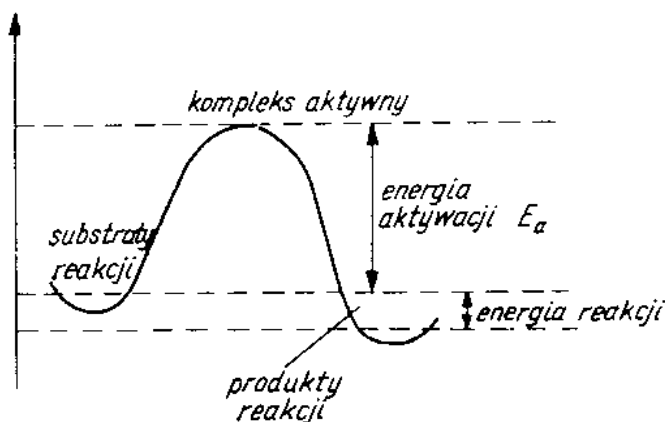
Według teorii zderzeń S. Arrheniusa (szwedzki uczyony, nagroda Nobla w dziedzinie chemii-1903r.) warunkiem koniecznym do przebiegu reakcji w fazie gazowej jest zderzenie reagujących cząsteczek (cząstek, molekuł). Gdyby jednak każde zderzenie prowadziło do reakcji, wszystkie reakcje w gazach przebiegałyby momentalnie (wybuchowo). Podczas zderzenia mogą reagować tylko te cząsteczki, które mają wystarczający zasób energii prowadzący do tzw. **zderzeń efektywnych**. Zderzenia te następują tylko między cząsteczkami zaktywowanymi, mającymi energię wyższą od energii pozostałych cząstek w układzie. W momencie gdy reakcja zostanie zapoczątkowana, duża ilość wydzielającej się energii uaktywnia następne cząsteczki.

Słuszna dla reakcji zachodzących w fazie gazowej teoria zderzeń efektywnych, wymagała modyfikacji w przypadku zastosowania jej do reakcji w fazie ciekłej. W wyniku tej modyfikacji powstała opracowana przez Hinshelwooda i Eyringa tzw. **teoria aktywnego kompleksu**, zwana również teorią stanu przejściowego. W teorii tej, podobnie zresztą jak i w teorii zderzeń, konieczne jest spotkanie cząsteczek mających energię co najmniej równą energii aktywacji wystarczającą aby zapoczątkować reakcję chemiczną. W momencie efektywnego zderzenia się molekuł następuje zmiana ich chemicznej natury przez przegrupowanie elektronów walencyjnych. Jako stadium przejściowe tworzy się nietrwały układ zwany **kompleksem aktywnym** o bardzo krótkim czasie trwania (10^{-8} do 10^{-10} s). Kompleks aktywny rozpada się samorzutnie na produkty reakcji lub z powrotem na substraty. Rozpatrzmy dla przykładu reakcję zapisaną w sposób ogólny:



Podczas efektywnego zbliżania się cząsteczek A i B następuje „rozluźnienie” ich wiązań chemicznych i równocześnie tworzenie nowych. W trakcie zderzenia następuje przegrupowanie atomów cząsteczek reagujących i tworzenie produktów reakcji. W stanie przejściowym, przy określonej konfiguracji atomów, energia osiąga wartość maksymalną. Aby substraty A i B przekształciły się w produkty i odwrotnie - produkty w substraty, muszą pokonać barierę energetyczną. Ilość energii potrzebna do utworzenia kompleksu aktywnego określa się **energiją aktywacji E_a** . Jeśli energia kinetyczna cząstki jest niższa od energii aktywacji - zderzenie jest nieefektywne. Dla

bardzo wysokich energii aktywacji, jedynie najbardziej intensywne zderzenia będą efektywne. Na rysunku 2.1. przedstawiono schematycznie warunki energetyczne reakcji z uwzględnieniem E_a i energii wydzielonej w jej wyniku.



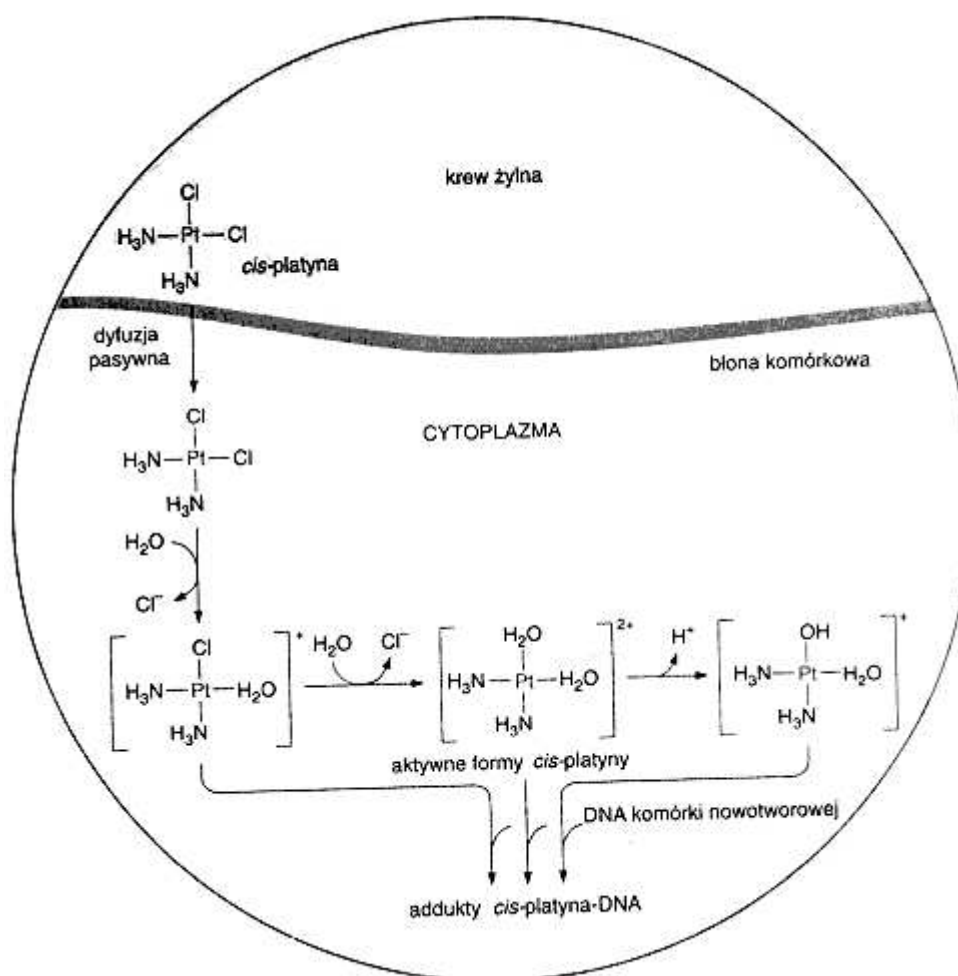
Rys. 2.1. Względne wartości energii: substratów, kompleksu aktywnego, produktów reakcji.

Pomiędzy dwoma trwałymi stanami substratów i produktów reakcji (substraty - stan energetycznie wyższy i produkty - stan o niższej energii) istnieje bariera energii potencjalnej w postaci energii aktywacji, którą układ musi pokonać, aby zaszła przemiana chemiczna. Jeżeli wartość E_a jest niska, to energia większości zderzeń wystarcza do pokonania tej bariery natomiast dla bardzo wysokich wartości E_a jedynie najgwałtowniejsze zderzenia będą efektywne.

Kinetyka reakcji jest to nauka o szybkości reakcji chemicznych. Badanie szybkości reakcji jest ważne z medycznego punktu widzenia np. bez szybkiej przebudowy składników pokarmowych niemożliwe byłyby procesy życiowe. Dla lekarza istotna jest szybkość eliminacji leku (lub produktów jego przemiany) z ustroju, ponieważ na tej podstawie można ustalić właściwe dawkowanie leku.

Szybkość z jaką przebiegają reakcje jest bardzo różna. Niektóre reakcje trwają ułamki sekund inne zaś przebiegają w dłuższym okresie czasu. Do reakcji szybkich zaliczane są reakcje przebiegające w roztworach między jonami, bez zmiany ich stopnia utlenienia. Typowym przykładem takiej reakcji może być zobojętnianie kwasu zasadą. Do reakcji powolnych należą reakcje utleniania i redukcji, których mechanizm bywa często złożony. Również niektóre reakcje syntezy np. amoniaku (z azotu i wodoru) wykonywane w temperaturze pokojowej należą do reakcji powolnych. Pomiary szybkości reakcji wymiany cząsteczek wody w akwakompleksach metali (M)

dowodzą, że wiązanie M-OH₂ jest labilne (nie trwałe) i łatwo ulega rozerwaniu. Kompleksy Pt(II) są inertne (trwałe) kinetycznie i tę właściwość wykorzystuje się stosując Cisplatin, *cis*-[Pt(NH₃)₂(Cl)₂] (*cis*-diaminadichloroplatyna(II)) w chemioterapii nowotworów. Lek ten podawany jest dożylnie w postaci wodnego roztworu. Jako cząsteczka obojętna, *cis*-platyna dyfunduje przez błony komórkowe do cytoplazmy. Kompleks traci ligandy chlorkowe, a powstające w zamian akwa- i hydroksokompleksy (patrz ćwiczenie 7) tworzą trwałe addukty z DNA uszkadzając w większym stopniu komórki nowotworowe niż zdrowe.



Rys. 2.2. Chemia *in vivo* cis-platyny, leku przeciwnowotworowego (lit.2.6.8)

Rozważmy szybkość dowolnej reakcji chemicznej przebiegającej według równania: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, w której reaguje pewna ilość substratów A i B i powstaje pewna ilość produktów C i D. Szybkość tej reakcji określa się zmniejszeniem stężenia substratów (c_s) lub zwiększeniem stężenia produktów (c_p) w określonym czasie. Chcąc

obliczyć szybkość reakcji (v) w określonej chwili, uwzględnia się nieskończenie mały przedział czasu (dt) a równanie przybiera postać:

$$v = -\frac{dc_s}{dt} = +\frac{dc_p}{dt}$$

Szybkość chwilowa jest więc równa pochodnej stężenia względem czasu. Miarą średniej szybkości reakcji chemicznej jest znikająca w jednostce czasu liczba moli (ilość cząsteczek) substratu w jednym litrze przestrzeni reakcyjnej lub przybywająca w jednostce czasu liczba moli produktu na jeden litr. Szybkość średnia reakcji jest więc zmianą stężenia molowego substratu lub produktu w jednostce czasu.

2.1.2. Rzędowość reakcji

Reakcje chemiczne różnią się między sobą liczbą cząsteczek, która bierze udział w elementarnym procesie. Przebieg wielu reakcji chemicznych, szczególnie w organizmie żywym, jest bardziej złożony niż można by sądzić z równania stechiometrycznego reakcji.

Gdy substratem jest jeden rodzaj substancji np. w reakcji : $A \rightarrow C$, szybkość chwilowa reakcji $v = -\frac{dc_s}{dt} = k \cdot c_A$, gdzie: c_s , c_A , oznacza stężenie substratu w danej chwili, k - to współczynnik zwany **stałą szybkości reakcji**. Reakcje podanego typu, w których jedna cząsteczka A ulega przemianie w jedną cząsteczkę C np. w wyniku rozpadu lub izomeryzacji nazywamy reakcjami jednocząsteczkowymi lub reakcjami pierwszego rzędu. Ten typ reakcji jest ważny w biochemii.

Jeśli w reakcji bierze udział więcej cząsteczek tej samej substancji (A) albo dwa rodzaje różnych substancji (A,B), to szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia odpowiednio dwóch substratów, a więc mamy do czynienia z reakcją drugiego rzędu - typową dla wielu syntez np. $A + A \rightarrow C$, $v = k \cdot c_A^2$ albo $A + B \rightarrow C$, $v = k \cdot c_A \cdot c_B$.

Zależność między szybkością reakcji a stężeniem reagentów nazywamy **rzędowością reakcji**. Rzędowość reakcji jest to suma wykładników potęg występujących w równaniu na szybkość danej reakcji. Reakcje, w których szybkość nie zależy od stężenia reagentów nazywamy reakcjami zerowego rzędu. Reakcje, w których szybkość jest proporcjonalna do stężenia reagentów to reakcje pierwszego rzędu, a reakcje w których szybkość zmienia się proporcjonalnie do kwadratu stężenia

substratów to reakcje drugiego rzędu. O szybkości reakcji decyduje zawsze szybkość jej najwolniejszego etapu.

Szybkość reakcji 1-, 2-, 3-cząsteczkowej można przedstawić również następująco: oznaczając początkowe stężenia substratów przez a, b, c stężenie produktu w danym czasie przez x, to w zależności od rodzaju tych reakcji mamy następujące równania kinetyczne:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad \text{równanie I rzędu}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x) \quad \text{równanie II rzędu}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)(b - x)(c - x) \quad \text{równanie III rzędu}$$

W przypadku równoważnych ilości składników reagujących między sobą, a więc gdy np. stężenia $a = b = c$, możemy napisać dla danej reakcji n -tego rzędu $\frac{dx}{dt} = k_n(a - x)^n$. Ustalenie rzędowości reakcji ma istotne znaczenie w badaniach kinetycznych.

2.1.3. Czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych

Każdą reakcję chemiczną można przyspieszyć lub zwolnić zmieniając warunki w jakich ona zachodzi. O szybkości reakcji głównie decydują: stężenia substratów, temperatura, obecność katalizatorów, środowisko reakcji, fizyczna postać reagentów.

2.1.3.1. Wpływ stężenia substancji reagujących

Szybkość reakcji zależy od rodzaju reagujących substancji, ponieważ energia aktywacji jest różna dla różnych reakcji. W ogólnym przypadku dla reakcji przebiegającej według równania: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$ jej szybkość (v) wyraża się równaniem kinetycznym:

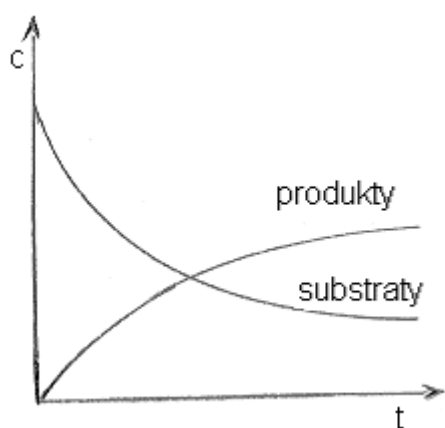
$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

W tym wzorze stężenia molowe substratów (mol/l) podniesione są do odpowiednich potęg, a stała proporcjonalności k jest stałą szybkości reakcji. Wartość liczbowa stałej szybkości reakcji zależy od rodzaju substratów oraz od temperatury i jest różna dla każdej reakcji. Ogólnie przyjęte w kinetyce chemicznej założenie głosi, że reakcja chemiczna między dwiema (lub więcej) substancjami zachodzi na skutek zderzeń cząsteczek reagujących. Następuje wtedy przegrupowanie atomów

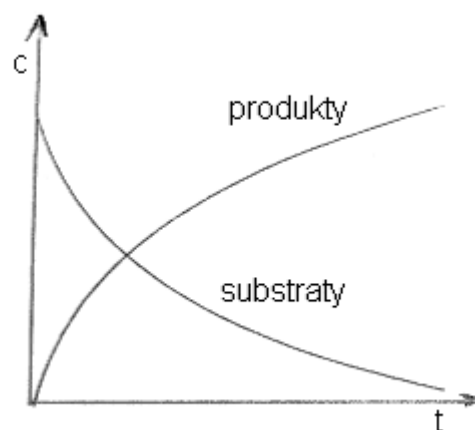
wchodzących w ich skład i w efekcie powstają produkty reakcji. Stąd też, zależność szybkości reakcji od stężenia substratów jest związana z prawdopodobieństwem tego rodzaju zderzeń. Nie każde zderzenie cząsteczek substratów prowadzi do reakcji chemicznej, w większości typów reakcji duża ilość zderzeń to zderzenia nieskuteczne. Stała szybkości reakcji k jest miarą skuteczności zderzeń i w tym sensie charakteryzuje ona określoną przemianę chemiczną.

Szybkość reakcji zależy od stężenia reagentów, ponieważ liczba zderzeń wzrasta ze wzrostem stężenia, czyli im więcej jest cząsteczek w danej objętości tym większe jest prawdopodobieństwo zderzeń efektywnych prowadzących do powstania produktu reakcji.

Na rysunkach 2.3.a i 2.3.b przykładowo przedstawiono zmiany stężeń substratów i produktów reakcji (c) w zależności od czasu (t) przebiegu reakcji chemicznej.



Rys. 2.3.a Reakcja prowadząca do stanu równowagi



Rys. 2.3.b Reakcja biegnąca do wyczerpania substratów

2.1.3.2. Wpływ temperatury

Szybkość poruszania się cząsteczek zależy od temperatury, wobec tego temperatura wpływa na szybkość reakcji chemicznej. Wraz ze wzrostem temperatury szybkość reakcji wzrasta, gdyż rośnie średnia prędkość cząsteczek a w związku z tym zwiększa się ich energia kinetyczna i liczba zderzeń, a tym samym zwiększa się prawdopodobieństwo zderzeń efektywnych.

Badania van't Hoffa wykazały, że dla wielu prostych reakcji chemicznych podwyższenie temperatury o 10°C powoduje zwykle dwu-czterokrotny wzrost szybkości reakcji. Podana prawidłowość ma jedynie przybliżony charakter, ponieważ

podwyższenie temperatury wydatniej zwiększa szybkość **reakcji endoenergetycznej** niż **egzoenergetycznej**. Jeśli reakcja jest endoenergetyczna to do jej przebiegu musi być dostarczone ciepło z otoczenia. Dla reakcji egzoenergetycznych początkowy wkład energii cieplnej potrzebny jest jedynie do zainicjowania reakcji. Po rozpoczęciu reakcji ciepło zostaje wydzielone na zewnątrz - bieg reakcji jest podtrzymywany bez dalszego dodatkowego ogrzewania. Zależność wzrostu szybkości reakcji od temperatury ma charakter wykładniczy. Dokładne badania pozwoliły określić zależność między stałą szybkości reakcji k a temperaturą (wzór Arrheniusa).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{lub w formie wykładniczej} \quad k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

gdzie: A - stała wielkość charakterystyczna dla danej reakcji,

e - podstawa logarytmów naturalnych

E_a - energia aktywacji

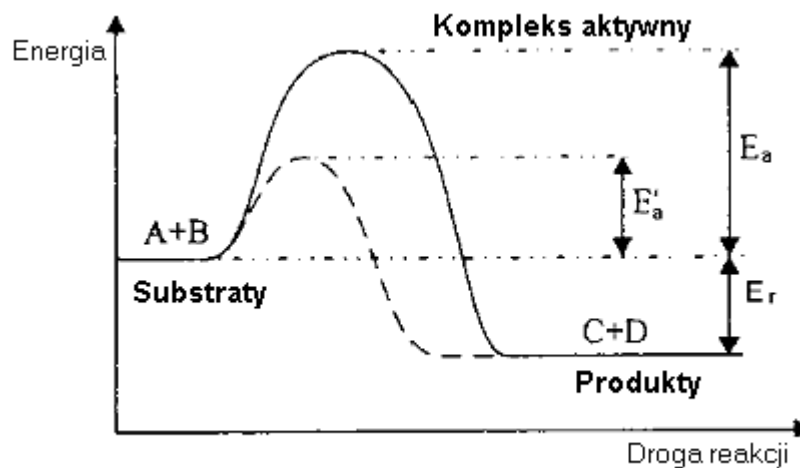
R - stała gazowa,

T - temperatura w skali Kelvina

Dla reakcji, w których biorą udział enzymy, szybkość reakcji zwiększa się do 56°C (329 K), a potem gwałtownie maleje, ponieważ następuje denaturacja białka enzymatycznego.

2.1.4. Kataliza

Katalizą nazywamy zjawisko przyśpieszania lub opóźniania reakcji pod wpływem katalizatora. Obniżenie energii aktywacji niektórych reakcji chemicznych można osiągnąć przez zastosowanie odpowiedniego katalizatora. **Katalizatorem** nazywamy substancję, która nie zmieniając natury procesu przyśpiesza w znacznym stopniu przebieg reakcji. Znane są również substancje zwane **inhibitorami** lub **katalizatorami ujemnymi**, hamujące w widoczny sposób tempo reakcji. Katalizator nie jest w stanie zainicjować reakcji, która teoretycznie nie jest możliwa. Jego wpływ na przebieg reakcji ogranicza się tylko do zmiany jej szybkości. Katalizator zmniejsza energię aktywacji co powoduje znaczne zwiększenie liczby cząsteczek reagujących i dlatego reakcja przebiega szybciej. Katalizator wpływa na szybkość ustalenia się stanu równowagi i wpływa na szybkość reakcji zarówno w jednym jak i drugim kierunku. Przebieg reakcji z udziałem katalizatora przedstawiono na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Wpływ katalizatora na przebieg reakcji chemicznej.

W momencie efektywnego zderzenia się cząsteczek następuje przegrupowanie ich elektronów walencyjnych połączone ze wzrostem energii. Jako stadium przejściowe tworzy się nietrwały kompleks aktywny, którego energia jest większa od energii substratów o energię aktywacji (E_a). Ulega on natychmiastowemu rozpadowi przechodząc w trwalsze produkty reakcji. W obecności katalizatora niezbędna bariera energetyczna – energia aktywacji – obniża się z E_a do E'_a i większa liczba cząsteczek jest zdolna do reakcji. W rezultacie szybkość reakcji zwiększa się i czas jej przebiegu ulega skróceniu (E_r - energia wydzielona przez reagujący układ).

Autokatalizą - określamy katalityczne działanie substratów lub produktów na przebieg reakcji chemicznej. Substancje powodujące autokatalizę nazywamy **autokatalizatorami**. Powstający produkt reakcji działa katalizująco na substraty.

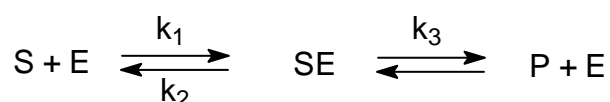
Inhibitory opóźniają przebieg reakcji w ten sposób, że reagują z produktami pośrednimi np. reagują z rodnikami niezbędnymi do rozkładu H_2O_2 .

Rozróżnia się dwa zasadnicze rodzaje procesów katalitycznych, a mianowicie: **katalizę w układzie jednorodnym** (homogenicznym) i **katalizę w układzie niejednorodnym** (heterogenicznym). W pierwszym przypadku katalizator (zwany katalizatorem homogenicznym) znajduje się w tej samej fazie (ciekłej lub gazowej) co układ reagujący, w drugim natomiast stanowi oddzielną fazę, najczęściej stałą (katalizator heterogeniczny). Katalizatory stałe (Pt, MnO_2 , V_2O_5) określa się w przemyśle nazwą **kontaktów**. Niemal cały współczesny przemysł chemiczny zawdzięcza swoje osiągnięcia właściwie dobranym katalizatorom.

Kataliza enzymatyczna

Szczególnie ważną pod względem biologicznym grupą białek są **enzymy** (biokatalizatory, fermenty). Dzięki działaniu biokatalizatorów możliwe są przemiany chemiczne w organizmie. Enzymy przyspieszają reakcje chemiczne co najmniej milionkrotnie. Przy braku enzymów większość reakcji w układach biologicznych zachodzi tak wolno, że są one niezauważalne. Niemal wszystkie znane enzymy są białkami zawierającymi od 60 do 1000 reszt aminokwasów i są niezbędne do przebiegu reakcji, gdyż pozwalają na odpowiednie sfałdowanie łańcucha polipeptydowego i precyzyjne ułożenie aminokwasów w miejscu gdzie zachodzi reakcja.

Reakcje substratów (S) z enzymem (E) przebiegają etapowo z utworzeniem kompleksu substrat - enzym (SE) a następnie produktu (P) i enzymu (E).



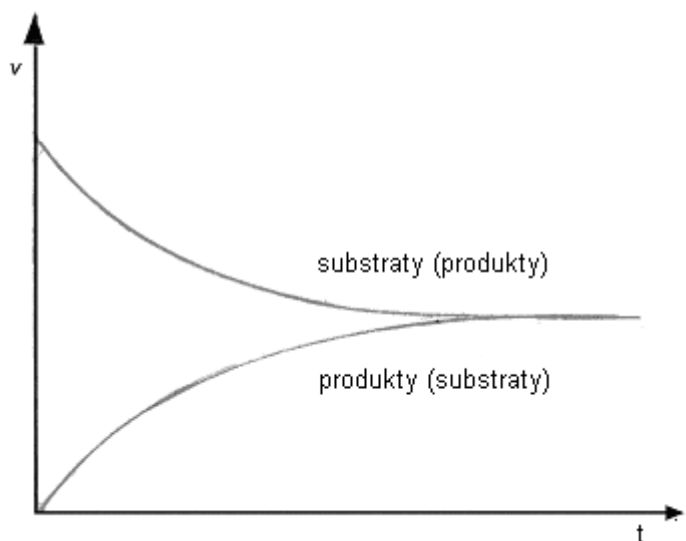
Za działanie katalityczne enzymów odpowiedzialne jest „centrum aktywne” powstające z określonych fragmentów łańcucha polipeptydowego poprzez specyficzne pofałdowanie. Enzym tworzy rodzaj formy, do której substrat musi „pasować” jak dokładny odlew. Połączenie to nie jest zbyt trwałe i prowadzi do uzyskania oczekiwanego produktu i enzymu.

2.1.5. Prawo działania mas

Reakcje chemiczne są w zasadzie procesami odwracalnymi, jednakże dla niektórych reakcji stopień przebiegu reakcji odwrotnej jest bardzo mały. Reakcje chemiczne, które dobiegają do końca tzn. do całkowitego zużycia substratów, nazywamy **nieodwracalnymi** i oznaczamy pojedynczą strzałką (\rightarrow) np. reakcje, w których następuje wydzielenie lotnej substancji opuszczającej środowisko reakcji lub reakcje dysocjacji mocnych elektrolitów w rozcieńczonych roztworach.

Reakcje **odwracalne** mogą przebiegać zarówno w jednym jak i w obu kierunkach. Reakcja odwracalna w żadnym kierunku nie przebiega do końca, powstające produkty reagują ze sobą i zmieniają się z powrotem w substraty. Między substratami a produktami ustala się stan równowagi dynamicznej tzn. szybkości reakcji w obu kierunkach są sobie równe. Odwracalność reakcji zaznacza się dwiema strzałkami przeciwnie skierowanymi (\rightleftharpoons).

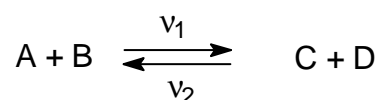
Na rysunku 2.5. przedstawiono przebieg reakcji prowadzącej do stanu równowagi.



Rys. 2.5. Reakcja prowadząca do stanu równowagi

Zależność między stanem równowagi a stosunkiem stężeń substancji reagujących została sformułowana w **prawie działania mas Guldburga i Waagego** (1867 r.).

Dla reakcji:



szybkości obu reakcji są proporcjonalne do iloczynu stężeń substratów bądź produktów

$$v_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B \quad v_2 = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$$

W stanie równowagi chemicznej szybkość reakcji w jednym kierunku jest równa szybkości reakcji w kierunku przeciwnym:

$v_1 = v_2$, to $k_1 \cdot [A] [B] = k_2 \cdot [C] [D]$ (stężenia w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenia równowagowe).

Po przekształceniu

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Iloraz dwóch stałych szybkości $\frac{k_1}{k_2}$ ma dla danej reakcji wartość stałą i jest nazywany

stałą równowagi chemicznej (K).

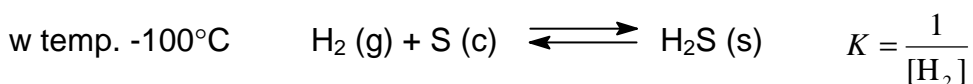
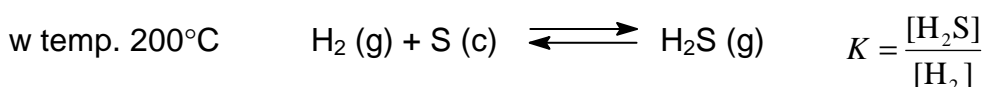
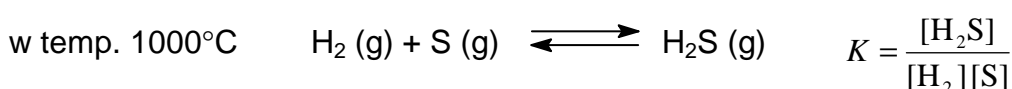
Treść **prawa działania mas** lub **prawa równowagi chemicznej** jest następująca: **W stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danej reakcji i temperatury i nosi nazwę stałej równowagi chemicznej (K).**

Dla dowolnej reakcji odwracalnej: $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ prawo działania mas przyjmuje postać:

$$K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} = \text{const.}$$

Mała wartość stałej K oznacza, że w stanie równowagi stężenie produktów jest niewielkie. Im większa wartość liczbowa K , tym równowaga danej reakcji przesunięta jest w stronę tworzenia produktów, im mniejszą wartość liczbową ma stała K , tym równowaga reakcji jest przesunięta na korzyść substratów. Wartość $K = 1$ określa stan równowagi, w którym iloczyny stężeń substratów i produktów reakcji są sobie równe.

Dla reakcji odwracalnych przebiegających w układach wielofazowych, w których biorą udział ciała stałe oraz czyste ciecze (jako substraty lub produkty), w wyrażeniu na stałą K stężenia tych substancji jako niezmiennie w danej temperaturze są pomijane np.



Prawo działania mas jest podstawowym prawem w chemii i stanowi źródło wyprowadzenia wzorów dla innych istotnych wielkości chemicznych jak: stałej dysocjacji, stałej hydrolizy, stałej iloczynu rozpuszczalności czy stałej trwałości kompleksu.

2.1.6. Czynniki wpływające na przesunięcie stanu równowagi reakcji chemicznej (reguła Le Chateliera-Brauna).

Z faktu stałości stałej równowagi reakcji (K) wynika, że jeśli nastąpi zmiana stężenia jednej z substancji biorących udział w reakcji, to stężenia pozostałych muszą się zmienić tak, aby stała równowagi nie uległa zmianie. Ma to duże znaczenie ze względu na możliwość przesuwania stanu równowagi reakcji chemicznej.

Stan układu w stanie równowagi zależy głównie od: stężeń substancji reagujących, temperatury oraz ciśnienia (jeżeli w reakcji biorą udział gazy). Zmiana chociażby jednego z tych parametrów powoduje zakłócenie stanu równowagi i stężenia wszystkich reagentów ulegają zmianie. Po pewnym czasie ustala się równowaga, ale przy innych niż poprzednio stężeniach substancji reagujących, a mianowicie takich aby wartość K pozostała niezmienną.

Kierunek przesunięcia równowagi reakcji określa **reguła przekory** Le Chateliera-Brauna (1887 r.): jeżeli **na układ znajdujący się w stanie równowagi dynamicznej działa bodziec zewnętrzny naruszający równowagę, to w układzie nastąpi taka przemiana, która będzie przeciwdziałać zakłóceniom prowadząc do ponownego osiągnięcia stanu równowagi, aby wartość stałej równowagi została zachowana.**

Z reguły przekory wynikają następujące wnioski:

1. Dla reakcji: $A + B \rightleftharpoons C + D$ wprowadzenie dodatkowej ilości substratu (A lub B) do układu w stanie równowagi powoduje przesunięcie równowagi w prawo, w kierunku tworzenia produktów (C i D). Podobny efekt wywiera usunięcie ze środowiska reakcji jednego z produktów (C lub D). Wprowadzenie produktu do układu w stanie równowagi przesuwa równowagę reakcji w lewo.

2. Zmiana temperatury układu ma wpływ na kierunek reakcji w zależności od tego czy reakcja jest egzo- czy endoenergetyczna. W przypadku reakcji egzoenergetycznej

$A + B \rightleftharpoons C + D$ czyli $\Delta H < 0$ (+Q), ogrzanie układu powoduje przesunięcie równowagi reakcji w lewo, a w przypadku reakcji endoenergetycznej

$A \rightleftharpoons B + C$ $\Delta H > 0$ (-Q) w prawo.

Chłodzenie układu, w którym przebiega reakcja egzoenergetyczna przesuwa równowagę reakcji w prawo, a w przypadku reakcji endoenergetycznej w lewo.

3. Zmiany ciśnienia wpływają na przesunięcie równowagi reakcji zachodzącej w fazie gazowej. Zmiany ciśnienia nie wpływają na równowagę reakcji przebiegającej w fazie stałej lub ciekłej. Wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo, gdy reakcja przebiega ze zmniejszeniem objętości produktów $V_s > V_p$ lub w lewo, gdy $V_s < V_p$. Obniżenie ciśnienia sprzyja przebiegowi reakcji w prawo, gdy $V_s < V_p$ lub w lewo, gdy $V_s > V_p$.

Dla reakcji, w których ogólna liczba cząsteczek substratów i produktów jest taka sama, zmiana ciśnienia nie wpływa na stan równowagi chemicznej.

2.2. Ćwiczenia

2.2.1. Wpływ katalizatora

2.2.1.1. Katalityczna synteza jodku magnezu

Niewielką ilość (ok. 20mg) sproszkowanego jodu wymieszać w parownicze, przy pomocy bagietki, z porównywalną ilością wiórek magnezu i odczekać ok. 3 minut.

Czy obserwujesz zmiany związane z przebiegiem reakcji?

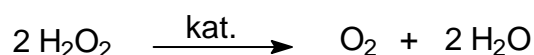
Następnie do parowniczki dodać kilka kropeł wody, odczekać ok. 3 minut i dotknąć dna parowniczki. Czy jest to reakcja egzo- czy endoenergetyczna?

Napisz równanie zachodzącej reakcji.

Co przyspieszyło szybkość reakcji syntezy jodku magnezu?

2.2.1.2. Kataliza dodatnia: homo- i heterogeniczna

Nadtlenek wodoru (H_2O_2) ulega rozkładowi do tlenu i wody pod wpływem katalizatorów, którymi są m.in. sole żelaza(III) lub ditlenek manganu(IV).



Do trzech suchych probówek (krótkich, szerokich) wlać ok. 2 ml wody utlenionej (3% roztwór nadtlenku wodoru). Do pierwszej z probówek dodać 2 krople roztworu chlorku żelaza(III), do drugiej kryształek ditlenku manganu(IV), trzecia probówka stanowi układ odniesienia. Należy obserwować szybkość rozkładu nadtlenku wodoru w trzech probówkach.

Do wylotu probówek wprowadzić rozżarzone łuczywko i na podstawie intensywności żarzenia określić czy wydzielający się gaz podtrzymuje palenie.

Zanotować obserwacje z uwzględnieniem różnic w szybkości reakcji rozkładu nadtlenku wodoru w obecności katalizatorów oraz bez ich dodania.

Obserwacje:

Wniosek:

2.2.1.3. Kataliza ujemna

Do dwóch probówek wlać 2 ml 3mol/l kwasu chlorowodorowego (kwasu solnego). Do jednej z nich dodać trzy krople urotropiny (heksametylenotetraamina). Następnie do obu probówek dodać jednakowe ilości opiłków żelaza.

Obserwować proces wydzielania się gazu (wodoru) w obu probówkach. W której probówce reakcja przebiega wolniej?

Napisać równania reakcji roztworzenia się żelaza w kwasie chlorowodorowym w formie cząsteczkowej i jonowej.

2.2.1.4. Autokataliza

Do dwóch probówek wlać po 20 kropli 0.5 mol/l roztworu szczawianu sodu (lub amonu) i dodać cztery krople rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Do pierwszej probówki dodać cztery krople siarczanu(VI) manganu(II), a następnie do obu probówek dodać równocześnie po dwie krople roztworu manganianu(VII) potasu. Obserwować szybkość znikania fioletowego zabarwienia. W której probówce reakcja przebiega szybciej?

Co przyspiesza reakcję między szczawianem sodu (lub amonu) a manganianem(VII) potasu?

Dlaczego opisane zjawisko nazywamy autokatalizą?

Wiedząc, że w wyniku reakcji powstają m.in. jony manganu(II) i ditlenek węgla, napisać równania zachodzących reakcji (jonowo i cząsteczkowo).

2.2.2. Wpływ wielkości powierzchni zetknięcia reagentów na szybkość reakcji chemicznej

Do dwóch probówek wrzucić po małym kawałku kredy (CaCO_3), jednakowej wielkości. W jednej z nich za pomocą bagietki rozdrobnić kredę na proszek. Następnie do obu probówek wprowadzić jednakową objętość ok. 20 kropli rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego. Obserwować szybkość rozpuszczenia się kredy.

Obserwacje:

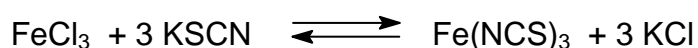
Wniosek:

Napisać cząsteczkowo i jonowo równania reakcji węglanu wapnia (kredy) z kwasem chlorowodorowym.

2.2.3. Wpływ stężenia reagentów na stan równowagi chemicznej reakcji

a) Reakcja chlorku żelaza(III) (FeCl_3) z tiocyjanianem potasu (KSCN) prowadzi do stanu równowagi, w którym produktami reakcji są czerwonej barwy kompleksy o różnym składzie od $\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$ do $\text{Fe}(\text{NCS})_6^{3-}$ w tym m.in. związek $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ ^{*/}

Ogólnie przebieg reakcji można przedstawić równaniem:



Do cylindra dodać 2 krople roztworu FeCl_3 i jedną kroplę roztworu KSCN, a następnie uzupełnić wodą destylowaną do objętości 10 ml i wymieszać. Tak przygotowany roztwór wlać po ok. 1 ml do trzech probówek, a następnie dodać:

- 1) do pierwszej probówki 10 kropli roztworu KSCN
- 2) do drugiej probówki 10 kropli nasyconego roztworu KCl
- 3) roztwór w trzeciej probówce stanowi próbę kontrolną

Porównaj zabarwienie roztworów w probówkach i określ barwy roztworów.

- | | | |
|----|----|----|
| 1) | 2) | 3) |
|----|----|----|

Wyjaśnij wpływ stężenia: substratu (KSCN) oraz produktu (KCl) na przesunięcie stanu równowagi reakcji.

b) W roztworze wodnym jony ortoarsenianowe(III) w reakcji z jodem tworzą jony ortoarsenianowe(V), jodkowe i wodorowe.

Do dużej probówki wlać 5 kropli roztworu skrobi oraz dodać 5 kropli roztworu jodu.

Jakie zabarwienie przyjmuje roztwór?

^{*/} W kompleksach z jonem żelaza (III) występuje anion izotiocyjanianowy NCS^-

Do tej samej probówki dodać 5 kropli ortoarsenianu(III) sodu.

Obserwacje:

Do tej samej probówki dodać kroplami 6 mol/l roztwór kwasu chlorowodorowego. Jakie zabarwienie przyjmuje roztwór?

Następnie do tej probówki dodawać ostrożnie 6 mol/l roztwór wodorotlenku sodu.

Obserwacje:

Napisz jonowo równanie reakcji ortoarsenianu(III) z jodem w roztworze wodnym oraz wzór na stałą równowagi reakcji.

Na podstawie prawa działania mas wytłumacz kierunek przebiegu reakcji:

po dodaniu kwasu chlorowodorowego (jonów H^+)

po dodaniu wodorotlenku sodu (jonów OH^-)

c) W roztworach wodnych chromiany (VI) mają barwę żółtą a dichromiany (VI) barwę pomarańczową.

Do 1 ml chromianu (VI) potasu dodać 2 krople 1 mol/l kwasu siarkowego(VI).

Jak zmieniła się barwa roztworu?

Następnie do roztworu dodać 3 krople 1 mol/l wodorotlenku potasu.

Jaką barwę roztworu zaobserwowałeś?

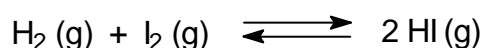
W jakim środowisku trwałe są jony chromianowe (VI), a w jakim dichromianowe (VI)?

Napisz jonowe równania zachodzących reakcji.

2.3. Obliczenia

2.3.1. Do naczynia o pojemności 1 litra wprowadzono w temp. 490°C, jeden mol H₂ i jeden mol I₂. Jakie będą stężenia reagentów w naczyniu po osiągnięciu stanu równowagi (K = 45,9)?

Początkowo w naczyniu nie ma HI. Układ nie jest w równowadze, a wyrażenie na prawo działania mas (K) jest równe zero a nie 45,9. Aby osiągnąć stan równowagi musi zajść reakcja:



Reakcja zachodzi do chwili gdy powstanie HI w takiej ilości, że warunek równowagi jest spełniony. Zgodnie z równaniem reakcji, jeżeli jest zużyty 1 mol H₂ i 1 mol I₂ to powstaną 2 mole HI.

Niech n będzie liczbą moli wodoru, które muszą być użyte w czasie do osiągnięcia stanu równowagi (zużycie 1 mola H₂ odpowiada zużyciu 1 mola I₂). Jeżeli jest zużyte n mola H₂ i n mola I₂ to powstaną 2n mola HI. Zmiany stężeń reagentów można przedstawić następująco:

Stężenie początkowe

Stężenie w stanie równowagi

$$c_{\text{H}_2}^0 = 1,00$$

$$[\text{H}_2] = 1,00 - n$$

$$c_{\text{I}_2}^0 = 1,00$$

$$[\text{I}_2] = 1,00 - n$$

$$c_{\text{HI}}^0 = 0$$

$$[\text{HI}] = 2n$$

Stężenia w stanie równowagi muszą spełniać warunek:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 45,9$$

Po podstawieniu wartości:
$$\frac{(2n)^2}{(1,00 - n)(1,00 - n)} = 45,9$$

stąd po rozwiązaniu równania: n = 0,772

W stanie równowagi:

$$[\text{H}_2] = 1,00 - n = 0,228 \text{ mol/l}$$

$$[I_2] = 1,00 - n = 0,228 \text{ mol/l}$$

$$[H_2] = 2n = 1,544 \text{ mol/l}$$

2.4. Ćwiczenia rachunkowe

2.4.1. Jak zmieni się szybkość reakcji syntezy amoniaku

$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, jeżeli ciśnienie N_2 i H_2 wzrośnie dwukrotnie?

2.4.2. Reakcja rozkładu tlenku węgla przebiega wg równania:

$2 CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$. W układzie zamkniętym w określonych warunkach ciśnienia i temperatury ustala się stan równowagi przy następujących stężeniach reagentów: $[CO] = 2 \text{ mol/l}$, $[CO_2] = 3 \text{ mol/l}$. Obliczyć wartość stałej równowagi K .

2.4.3. W stanie równowagi w temp. $425^\circ C$ dla reakcji $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ stężenia reagentów są następujące: $[H_2] = 1,83 \text{ mol/l}$, $[I_2] = 3,13 \text{ mol/l}$, $[HI] = 17,67 \text{ mol/l}$.

a) Oblicz stałą równowagi K

b) Oblicz, w stanie równowagi stężenie jodu, jeśli stężenia wodoru i jodowodoru wynoszą odpowiednio: $[H_2] = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[HI] = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

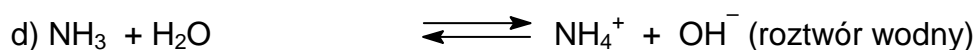
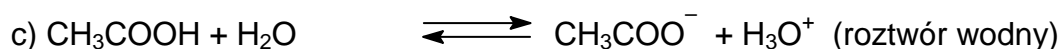
c) Oblicz, w stanie równowagi stężenie jodowodoru, jeśli stężenia wodoru i jodu wynoszą: $[H_2] = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[I_2] = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

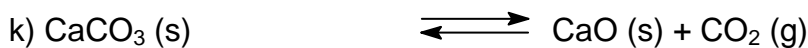
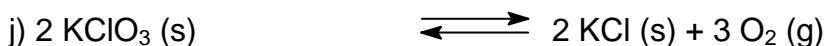
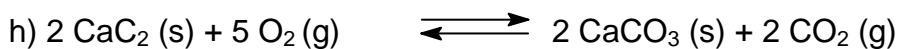
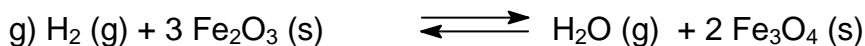
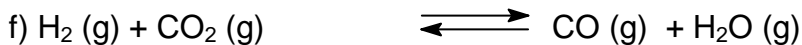
2.4.4. W stanie równowagi układu: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ stężenia wynosiły: $[N_2] = 3 \text{ mol/l}$, $[H_2] = 9 \text{ mol/l}$, $[NH_3] = 4 \text{ mol/l}$. Oblicz stężenia początkowe: azotu i wodoru.

2.4.5. Podana jest reakcja: $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$. Oblicz stałą równowagi K , jeżeli stężenia substancji w stanie równowagi wynoszą $[O_2] = 0,02 \text{ mol/l}$, $[CO_2] = 0,04 \text{ mol/l}$. Jak zmieni się stężenie ditlenku węgla w stanie równowagi, jeżeli stężenie tlenu: a) dwukrotnie wzrośnie b) dwukrotnie zmaleje?

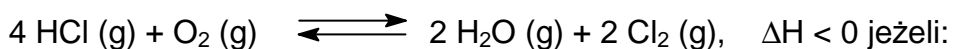
2.5. Pytania kontrolne

1. Jak definiuje się szybkość reakcji chemicznej?
2. Co to jest równanie kinetyczne na szybkość reakcji (podaj przykład)?
3. Co to jest i od jakich czynników zależy stała szybkości reakcji chemicznej?
4. Omów czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych.
5. Jakie są założenia teorii zderzeń aktywnych?
6. Co to jest kataliza homo- i heterogeniczna?
7. Jaki jest mechanizm działania katalizatorów?
8. Co to jest autokataliza?
9. Podaj słownie i za pomocą wzoru prawo działania mas.
10. Co to jest stan i stała równowagi chemicznej?
11. Przedstaw na przykładzie dowolnej reakcji sposób zapisu wyrażenia na stałą równowagi.
12. Jakimi czynnikami można wpływać na stan równowagi chemicznej, aby go zmienić?
13. W jaki sposób zmiana: a) stężenia reagentów, b) temperatury wpływa na przesuwanie równowagi chemicznej reakcji a i b:
a) $A + B \rightleftharpoons C + D, \Delta H < 0$ b) $A + B \rightleftharpoons C + D, \Delta H > 0$
14. Kiedy i w jaki sposób zmiana ciśnienia wpływa na stan równowagi reakcji odwracalnych? Podaj przykład reakcji.
15. Napisać równania stałej równowagi (K) dla następujących reakcji:



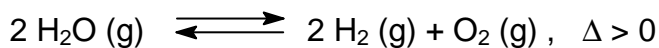


16. W którą stronę przesunie się równowaga reakcji przebiegającej w fazie gazowej w układzie zamkniętym:



- | | |
|-------------------------------|--|
| a) wprowadzi się tlen | b) wprowadzi się większe stężenie chloru |
| c) zmniejszy się stężenie HCl | d) podwyższy się temperaturę w układzie |
| e) ochłodzi się układ | f) zwiększy się ciśnienie |
| g) zmniejszy się ciśnienie | h) wprowadzi się katalizator |

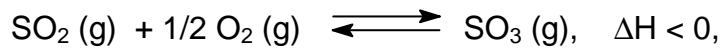
17. W którą stronę przesunie się równowaga reakcji przebiegającej w fazie gazowej w układzie zamkniętym:



jeżeli:

- a) zwiększy się stężenie substratu
- b) usunie się jeden z produktów
- c) podwyższy się temperaturę w układzie
- d) zwiększy się ciśnienie w układzie

18. Kwas siarkowy(VI) otrzymuje się na skalę przemysłową m.in. przez utlenianie ditlenku siarki do tritlenku siarki. Jeżeli proces przebiega według równania:



to co należy zrobić aby wydajność reakcji była jak największa?

2.6. Literatura

- 2.6.1. Szmal Z., Lipiec T., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL wyd. VII, 1997 r., str. 21-27; lub starsze wydania
- 2.6.2. Pajdowski L., Chemia ogólna, PWN, 1997 r., str. 185-201.
- 2.6.3. Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, 1994 r., str. 302-314, 317-320, 429-437, 457-462; wyd. IV, PWN, 1999 r.
- 2.6.4. Sienko M., Plane R., Chemia. Podstawy i własności, WNT, 1980 r., str. 292-303.
- 2.6.5. Justatowa J., Masłowska J., Podstawy chemii ogólnej z ćwiczeniami laboratoryjnymi, Politechnika Łódzka, 1972 r.
- 2.6.6. Gałamon T., Chemia. Repetytorium dla kandydatów na Akademii Medycznej, wyd. III, Oficyna Wydawnicza „Medyk”, W-wa, 1997 r., str. 29-37.
- 2.6.7. Beyermann K., Chemia dla studentów medycyny, PZWL, W-wa, 1983 r., str. 102-111, 150-162.
- 2.6.8. Lippard S.J., Berg J.M., Podstawy chemii bioinorganicznej, PWN, W-wa, 1998 r., str. 115-117, 140-141.
- 2.6.9. Kafarski P., Lejczak B., Chemia bioinorganiczna, PWN, W-wa, 1994r., str. 11.
- 2.6.10. Drapała T., Podstawy chemii, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, W-wa 1989r., str. 179

Ćwiczenie nr 3

3. KWASY I ZASADY

- 3.1. Podstawy teoretyczne
 - 3.1.1. Teorie kwasów i zasad
 - 3.1.1.1. Teoria protonowa Brönsteda i Lowry'ego
 - 3.1.1.2. Teoria kwasów i zasad Lewisa
 - 3.1.2. Stopień i stała dysocjacji
 - 3.1.3. Stałe dysocjacji sprzężonego kwasu i zasady
 - 3.1.4. Teoria mocnych elektrolitów
 - 3.1.5. Prawo rozcieńczeń Ostwalda
 - 3.1.6. Dysocjacja jonowa wody. Iloczyn jonowy wody
 - 3.1.7. Skala kwasowości i zasadowości
 - 3.1.8. Wskaźniki kwasowo-zasadowe
 - 3.1.9. Znaczenie kwasów i zasad w farmacji
- 3.2. Ćwiczenia
 - 3.2.1. Otrzymywanie słabej zasady
 - 3.2.2. Porównanie mocy kwasów
 - 3.2.3. Określanie pH roztworów za pomocą wskaźników
 - 3.2.4. Wpływ soli słabego kwasu i mocnej zasady na dysocjację słabego kwasu
 - 3.2.5. Wpływ soli słabej zasady i mocnego kwasu na dysocjację słabej zasady
- 3.3. Obliczenia
- 3.4. Ćwiczenia rachunkowe
- 3.5. Pytania kontrolne
- 3.6. Literatura

3.1. Podstawy teoretyczne

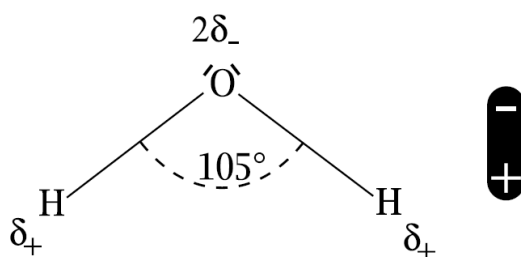
Wszystkie substancje chemiczne można sklasyfikować jako elektrolity lub nieelektrolity.

Elektrolity są to przeważnie związki nieorganiczne: sole, kwasy, zasady, które posiadają wiązania jonowe lub kowalencyjne spolaryzowane. Elektrolity, w zależności od ich mocy, w większym lub mniejszym stopniu rozpadają się w wodzie (lub innym rozpuszczalniku) na jony, co umożliwia ich roztworom przewodzenie prądu elektrycznego.

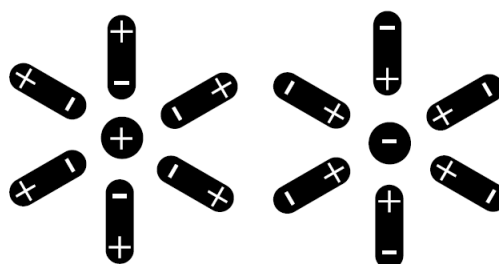
Roztwory **nieelektrolitów** to w większości substancje organiczne, np. toluen, gliceryna, które nie przewodzą prądu elektrycznego, gdyż nie zawierają jonów odpowiedzialnych za jego przepływ.

Dlaczego w wodzie, której przewodnictwo elektryczne jest znikomo małe, możliwa jest dysocjacja elektrolitów?

Wiązania tlen-wodór w cząsteczkach wody mają charakter wyraźnie polarny. Wynika to z różnic elektroujemności tlenu i wodoru; dodatni koniec cząsteczki stanowią mniej elektroujemne atomy wodoru, natomiast ujemny koniec stanowi bardziej elektroujemny atom tlenu. Cząsteczka wody nie ma jednak budowy liniowej. Wiązania tlen-wodór tworzą ze sobą kąt 105° , stąd w cząsteczce wody możemy wyraźnie wyróżnić środek ciężkości elektryczności dodatniej i ujemnej, i tym samym uznać cząsteczkę wody za dipol.



Dipolowa budowa cząsteczek wody tłumaczy mechanizm rozpadu elektrolitu na jony w wodzie. W skrócie polega on najpierw na osłabieniu jonowych (lub kowalencyjnych spolaryzowanych) wiązań elektrolitu pod wpływem dipoli wody a następnie ich rozerwaniu i otoczeniu poszczególnych jonów przez odpowiednio zorientowane dipole wody. Następuje tzw. proces **hydratacji jonów**, czyli otaczanie dodatnich jonów elektrolitu przez dipole wody skierowane do nich ujemnymi końcami oraz ujemnych jonów elektrolitu przez dipole wody skierowane do nich dodatnimi końcami.



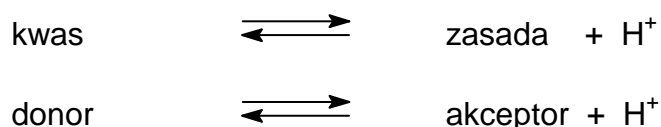
3.1.1. Teorie kwasów i zasad

Pierwszą teorię kwasów i zasad podał Arrhenius (1887), definiując kwasy i zasady jako substancje dysocjujące w roztworach wodnych z odszczepieniem odpowiednio jonu wodorowego H^+ i jonu wodorotlenowego OH^- . Teoria ta nie uwzględniała jednak reakcji w roztworach niewodnych oraz budowy i roli rozpuszczalnika.

3.1.1.1. Teoria protonowa Brönsteda i Lowry'ego

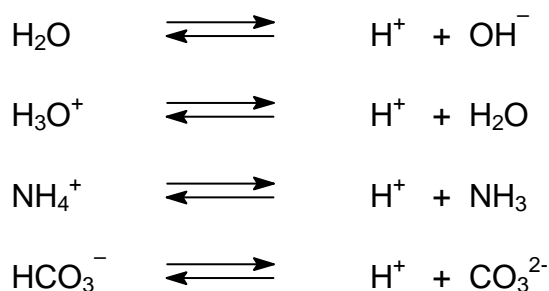
Brönsted i Lowry rozszerzyli pojęcie kwasu i zasady, tworząc teorię protonową. Teoria ta odnosi się nie tylko do reakcji kwasowo-zasadowych w roztworach wodnych, lecz obejmuje także reakcje w innych niewodnych protonowych rozpuszczalnikach i uwzględnia ich udział.

Wszelkie reakcje typu kwas-zasada wg teorii Brönsteda i Lowry'ego polegają na przeniesieniu **protonu (jonu H^+)** z kwasu do zasady.



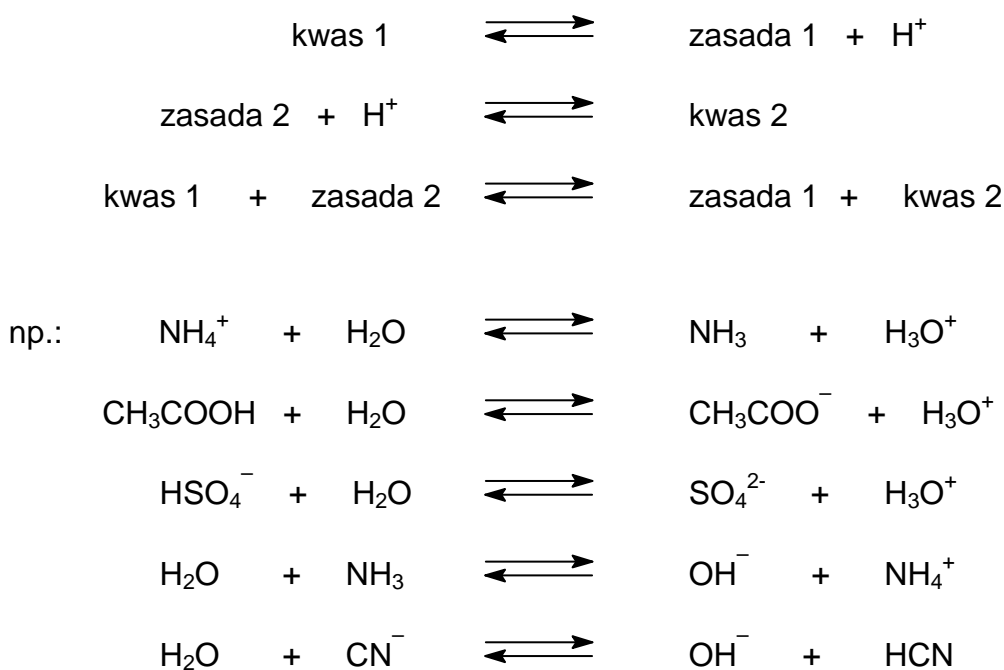
Kwasem wg teorii Brönsteda i Lowry'ego nazywamy substancję (cząsteczka lub jon), która może oddać proton innej substancji, **zasadą** zaś - substancję, która może przyjąć proton. Kwasy są więc donorami protonów (protonodawcy), zasady - akceptorami protonów (protonobiorcy).

Układ składający się z kwasu i powstającej z niego po odłączeniu protonu zasady, nazywamy **sprzężoną parą kwasu i zasady**, np.:



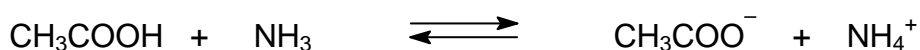
Wolny proton (jon H^+), który jest cząstką bardzo małą i obdarzoną ładunkiem, nie może istnieć samodzielnie w roztworze; musi połączyć się z inną cząsteczką lub jonem o charakterze akceptora protonu czyli zasady. Zachodzi reakcja *przeniesienia protonu* do cząsteczki innej zasady, będącej mocniejszym akceptorem protonu niż zasada sprzężona z danym kwasem.

W procesie przeniesienia protonu uczestniczą więc zawsze równocześnie dwie sprzężone pary kwasu i zasady:

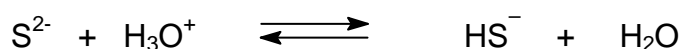


Przedstawione reakcje przebiegają z udziałem rozpuszczalnika, którym jest woda. Jeśli jednak w roztworze wodnym istnieje substancja o mocniejszych właściwościach akceptorowych bądź mocniejszych właściwościach donorowych niż woda, to jej udział w przenoszeniu protonu będzie dominujący.

I tak np. gdy do wodnego roztworu kwasu octowego wprowadzimy amoniak, będący silniejszą zasadą niż woda, zajdzie w przeważającym stopniu reakcja:

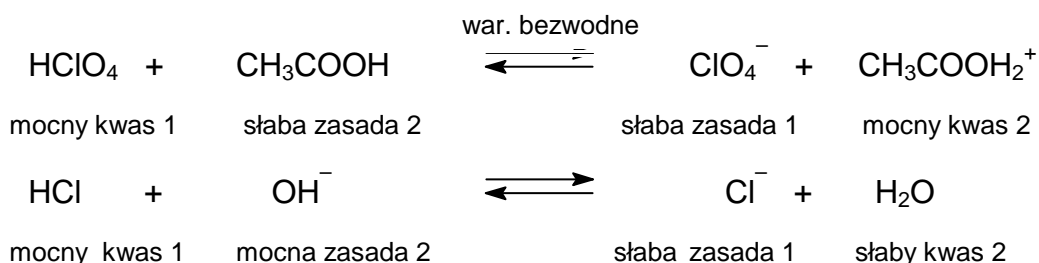


Podobnie, gdy do wodnego roztworu zawierającego jony siarczanowe(VI) wprowadzimy jony H_3O^+ , mocniejszy niż woda donor protonów, to zajdzie reakcja:



Reakcje kwasowo-zasadowe podlegają więc następującej regule: kwasy reagują w pierwszej kolejności z najmocniejszą w danych warunkach zasadą, zasady zaś – z najmocniejszym kwasem.

Kolejna reguła charakteryzuje zdolność substancji do odłączania i przyłączania protonów. Im silniejsze właściwości donorowe ma kwas, tym sprzężona z nim zasada posiada słabsze właściwości akceptorowe. I odwrotnie, im zasada jest mocniejsza, tym sprzężony z nią kwas słabszy.



Zależności te dobrze ilustruje tabela. 3.1.

Tabela 3.1. Względna moc kwasów i zasad *

Kwasy		Zasady sprzężone z kwasami	
HClO ₄	mocne kwasy	ClO ₄ ⁻	bardzo słabe zasady
HI		I ⁻	
H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻	
HBr		Br ⁻	
HCl		Cl ⁻	
HNO ₃		NO ₃ ⁻	
H ₃ O ⁺		H ₂ O	
HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻	
H ₃ PO ₄	słabe kwasy	H ₂ PO ₄ ⁻	słabe zasady
HF		F ⁻	
HNO ₂		NO ₂ ⁻	
CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻	
H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	
H ₂ S		HS ⁻	
NH ₄ ⁺		NH ₃	
HCN		CN ⁻	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
HS ⁻	bardzo słabe kwasy	S ²⁻	mocne zasady
CH ₃ OH		CH ₃ O ⁻	
H ₂ O		OH ⁻	
H ₂		H ⁻	

↑
wzrost mocy kwasów
↓
wzrost mocy zasad

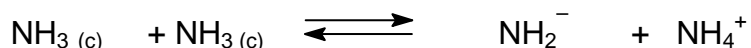
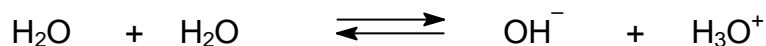
* poprzednie wydanie skryptu (2005)

Skoro kwas azotowy(V) jest mocniejszym donorem protonów niż kwas octowy, to jon azotanowy(V), jako sprzężona zasada kwasu azotowego(V), jest słabszym akceptorem protonów niż jon octanowy.

mocniejszy kwas HNO₃ , NO₃⁻ słabsza zasada

słabszy kwas CH₃COOH , CH₃COO⁻ mocniejsza zasada

Niektóre substancje, np. woda lub ciekły (skroplony) amoniak nazywane **amfiprotycznymi**, mogą wykazywać właściwości zarówno protonodawcze jak i protonobiorcze, w zależności od tego w jakim otoczeniu się znajdują.



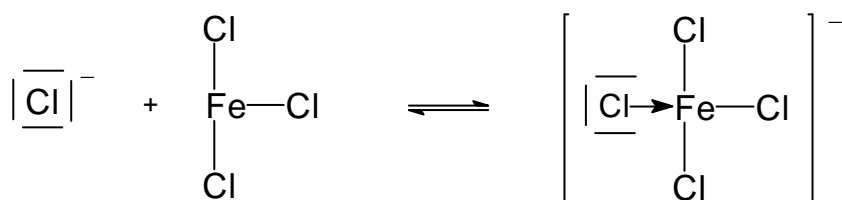
3.1.1.2. Teoria kwasów i zasad Lewisa

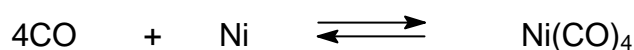
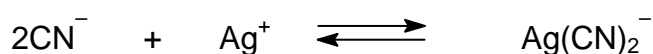
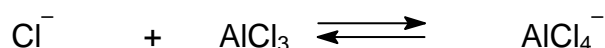
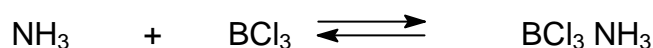
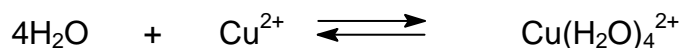
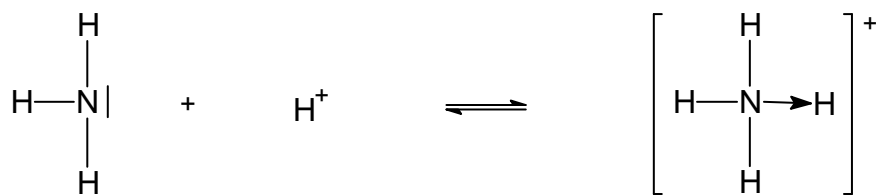
Teoria Lewisa jest teorią najbardziej ogólną i obejmuje jako szczególne przypadki inne teorie kwasów i zasad, w tym teorię Brönsteda i Lowry'ego. Teoria Lewisa opiera się na strukturze elektronowej cząsteczek, warunkującej ich właściwości.

Kwasami, zgodnie z teorią **Lewisa**, nazywamy substancje o niecałkowicie zapełnionej zewnętrznej powłoce elektronowej, na którą mogą przyjąć jedną lub więcej par elektronowych. Dawcami par elektronowych są **zasady Lewisa**. W produkcie addycji atomy donora i akceptora korzystają wspólnie z par elektronowych pochodzących od zasady Lewisa. Utworzone w ten sposób wiązanie nazywamy **wiązaniem koordynacyjnym**. Produkty połączenia kwasu i zasady Lewisa są nazywane adduktami kwasowo-zasadowymi lub związkami (jonami) kompleksowymi.

Kwasy Lewisa są zatem akceptorami par elektronowych, w chemii organicznej nazywane elektrofilami („lubiący elektrony”). Zasady są donorami par elektronowych, w chemii organicznej nazywane nukleofilami.

zasada (donor) + **kwas** (akceptor) \rightleftharpoons addukt (wiązania koordynacyjne)





3.1.2. Stopień i stała dysocjacji

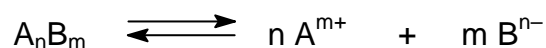
W celu określenia mocy elektrolitu stosuje się wielkość zwaną stopniem dysocjacji. **Stopień dysocjacji** (α) jest to stosunek liczby moli cząsteczek zdysocjowanych n_z do całkowitej (wprowadzonej) liczby moli cząsteczek n_w danego elektrolitu.

$$\alpha = \frac{n_z}{n_w} \quad 0 < \alpha < 1$$

$$\alpha = \frac{n_z}{n_w} \cdot 100\% \quad 0\% < \alpha < 100\%$$

Stopień dysocjacji pokazuje więc jaki procent cząsteczek uległ rozpadowi na jony.

Dla **elektrolitu** o ogólnym wzorze A_nB_m i stężeniu c_o , który dysocjuje zgodnie z równaniem:



stężenie jonów zdysocjowanych wyraża się następującymi wzorami:

$$[A^{m+}] = \alpha \cdot n \cdot c_o \quad [B^{n-}] = \alpha \cdot m \cdot c_o$$

gdzie m i n oznaczają współczynniki stechiometryczne równania reakcji.

Stopień dysocjacji elektrolitu w roztworze wodnym zależy od:

-rodzaju elektrolitu,

-stężenia roztworu; stopień dysocjacji rośnie wraz z rozcieńczaniem roztworu (patrz: Ćwiczenie 3.2.5.),

-natury rozpuszczalnika (od jego stałej dielektrycznej),

-obecności innych substancji w roztworze,

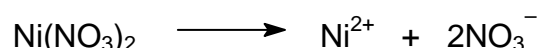
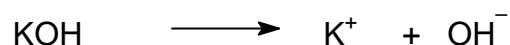
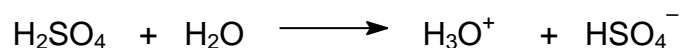
-temperatury (tylko nieznacznie).

Do mocnych elektrolitów zaliczamy:

-kwasy nieorganiczne: beztlenowe: HCl, HBr, HI; tlenowe: HClO₄, HMnO₄, HClO₃, HNO₃, H₂SO₄ (tylko w pierwszym etapie dysocjacji);

-wodorotlenki litowców i berylowców (z wyjątkiem Be(OH)₂ i Mg(OH)₂);

-wszystkie sole rozpuszczalne.



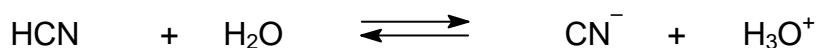
Elektrolity słabe dysocjują odwracalnie (w równaniu strzałka w obie strony):



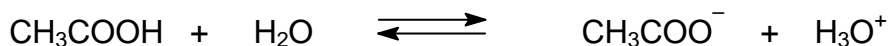
Część otrzymanych jonów ponownie łączy się w cząsteczki. Ustala się stan równowagi (Ćwiczenie nr 2), w którym tyle samo cząsteczek rozpada się w jednostce czasu na jony ile ich powstaje w wyniku łączenia się jonów.

Do słabych elektrolitów zaliczamy:

-kwasy nieorganiczne: HF, H₃BO₃, H₃AsO₃, H₂SO₃, HNO₂, H₂CO₃, HCN, H₂S;

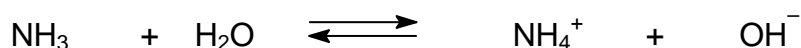


-kwasy organiczne;

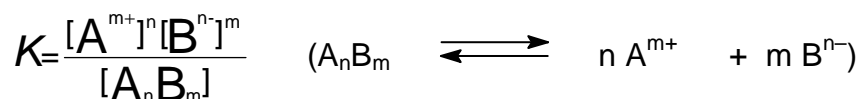


-większość wodorotlenków metali 2- i 3-wartościowych;

-zasady nieorganiczne: roztwór amoniaku, hydrazyna, hydroksyloamina.



Zgodnie z prawem działania mas, stała równowagi reakcji odwracalnej zwana **stałą dysocjacji K** wyraża się wzorem:

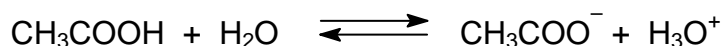


Stała dysocjacji K jest to stosunek iloczynu stężeń molowych jonów, na które rozpadł się elektrolit, do stężenia molowego jego cząsteczek niezdisocjowanych.

Stała dysocjacji nie zależy od stężenia elektrolitu (Ćwiczenie 3.2.5.), lecz jedynie od temperatury. Jest wielkością charakterystyczną dla danego słabego i średniego elektrolitu (Tabela 3.2). Im wyższa jest jej wartość, tym silniejszej jonizacji ulega elektrolit.

3.1.3. Stała dysocjacji sprzężonego kwasu i zasady

Reakcja dysocjacji kwasu octowego, zgodnie z teorią Brönsteda, przebiega według równania:



Dla każdej reakcji odwracalnej, zgodnie z prawem działania mas, można zapisać wyrażenie na stałą dysocjacji:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

Stężenie wody ma wartość stałą, zatem równanie (1) przyjmuje postać:

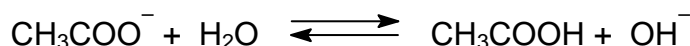
$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2)$$

Wzór (2) jest wyrażeniem na **stałą dysocjacji kwasowej** kwasu octowego.

Dla dowolnego kwasu wyrażenie na stałą dysocjacji kwasowej ma postać:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[A^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

Jon octanowy (zasada Brönsteda sprzężona z kwasem octowym) reaguje z cząsteczką wody zgodnie z równaniem:



a jego **stała dysocjacji zasadowej** wyraża się wzorem:

$$K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (4)$$

lub ogólnie dla dowolnej zasady:

$$K_{\text{A}^-} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (5)$$

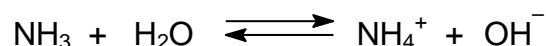
Iloczyn stałej dysocjacji kwasowej kwasu octowego (2) i stałej dysocjacji zasadowej zasady sprzężonej z tym kwasem (4) równa się iloczynowi jonowemu wody:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Iloczyn ten nie zależy od właściwości sprzężonej pary kwas-zasada; jest jedynie funkcją dysocjacji rozpuszczalnika - w tym przypadku wody.

$$K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = 10^{-14}$$

Rozpatrzmy reakcję amoniaku z wodą:



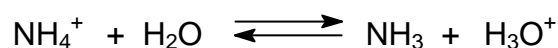
Stałą dysocjacji zasadowej, charakteryzującą zdolność akceptorową amoniaku w stosunku do protonu wody, przedstawia się wzorem:

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (6)$$

lub ogólnie dla dowolnej zasady:

$$K_{\text{B}} = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (7)$$

Jon amonowy (kwas Brönsteda sprzężony z amoniakiem) ulega w wodzie dysocjacji zgodnie z równaniem:



Stała dysocjacji kwasowej jonu amonowego wyraża się wzorem:

$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8)$$

lub ogólnie dla dowolnego kwasu:

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad (9)$$

Iloczyn stałej dysocjacji zasadowej amoniaku (6) i stałej dysocjacji kwasowej kwasu sprzężonego z amoniakiem (8) wynosi:

$$K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} = K_w$$

Podobnie jak dla kwasów, iloczyn stałych dysocjacji zasadowej dowolnej zasady i kwasowej kwasu sprzężonego z daną zasadą nie zależy od właściwości sprzężonej pary zasada-kwas i jest funkcją dysocjacji rozpuszczalnika:

$$K_B \cdot K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \cdot \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = 10^{-14}$$

Wzory ogólne: $K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{A}^-} = K_w$ i $K_B \cdot K_{\text{BH}^+} = K_w$

lub wyrażone w postaci ujemnych logarytmów :

$$\text{p}K_{\text{HA}} + \text{p}K_{\text{A}^-} = 14 \quad \text{i} \quad \text{p}K_B + \text{p}K_{\text{BH}^+} = 14$$

wiążą ze sobą stałe dysocjacji sprzężonej pary kwas-zasada.

Znając wartość stałej dysocjacji kwasowej dowolnego kwasu można obliczyć wartość stałej dysocjacji zasadowej sprzężonej z nim zasady w danym rozpuszczalniku.

Im mocniejszy jest kwas, tym słabsza sprzężona z nim zasada i odwrotnie, gdyż iloczyn K_w jest wartością stałą.

3.1.4. Teoria mocnych elektrolitów

Mocne elektrolity są w roztworze zdysocjowane całkowicie, niezależnie od ich stężenia. Jednak przy badaniu, np. przewodnictwa elektrycznego stężonego elektrolitu obserwuje się taki efekt, jak gdyby w roztworze znajdowała się mniejsza liczba jonów, czyli jak gdyby dysocjacja była tylko częściowa. W miarę rozcieńczania roztworu mierzony stopień dysocjacji rośnie, zbliżając się do jedności. W roztworach stężonych efekt pozornego zmniejszenia stężenia jonów obserwuje się na skutek hamującego działania tzw. chmury jonowej, krępującej ruchy jonów w roztworze.

Stwierdzono, że właściwości roztworów mocnych elektrolitów oraz elektrolitów słabych stężonych nie zależą od rzeczywistych stężeń molowych poszczególnych rodzajów jonów, ale od ich stężeń pozornych, nazywanych **aktywnością**.

Aktywność a_x jonu równa się iloczynowi stężenia jonu i jego współczynnika aktywności f_x w roztworze:

$$a_x = f_x \cdot c_x.$$

Jednostką aktywności, tak samo jak stężenia, jest mol na litr (mol/l). Aktywność jest równa stężeniu tylko w roztworach bardzo rozcieńczonych, w pozostałych przypadkach jest mniejsza od stężenia.

Współczynnik aktywności f_x jest wielkością charakteryzującą stopień skrępowania jonów w roztworze. Przybiera tym większe wartości im większe jest rozcieńczenie roztworu, dążąc do jedności.

Współczynnik aktywności można wyliczyć z wartości **siły jonowej** I roztworu, która jest miarą oddziaływań elektrostatycznych w roztworze:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (z_i - \text{ładunek jonu } i)$$

3.1.5. Prawo rozcieńczeń Ostwalda

Prawo to określa zależność między stopniem dysocjacji α słabego elektrolitu, jego stałą dysocjacji K i stężeniem molowym elektrolitu c_0 :

$$K = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

W celu wyprowadzenia prawa rozcieńczeń Ostwalda rozpatrzmy reakcję dysocjacji słabego elektrolitu AB:



Stałą dysocjacji tego elektrolitu wyraża się wzorem:

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

Jeżeli przez c_0 oznaczymy stężenie molowe elektrolitu a przez α jego stopień dysocjacji, to stężenia molowe obu rodzajów jonów będą równe $[A^+] = [B^-] = \alpha c_0$. Stężenie niezdisocjowanego elektrolitu będzie wtedy równe różnicy między stężeniem początkowym a stężeniem jonów powstałych wskutek dysocjacji $[AB] = c_0 - \alpha c_0 = c_0 (1 - \alpha)$.

Po podstawieniu tych wyrażeń do wzoru na stałą dysocjacji otrzymujemy prawo rozcieńczeń Ostwalda:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}$$

Gdy stopień dysocjacji jest mały, poniżej 5% lub $c/K \geq 400$ to wzór przyjmuje postać uproszczoną:

$$K = \alpha^2 \cdot c_0$$

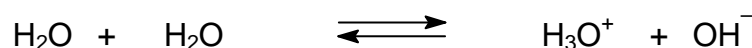
Pozwala ona na obliczenie stopnia dysocjacji słabego elektrolitu o znanym stężeniu i znanej stałej dysocjacji.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c_0}}$$

Prawo rozcieńczeń Ostwalda jest słuszne jedynie w przypadku roztworów elektrolitów słabych i bardzo rozcieńczonych.

3.1.6. Dysocjacja jonowa wody. Iloczyn jonowy wody.

Reakcja dysocjacji jonowej wody wg teorii kwasowo-zasadowej Brönsteda-Lowrego przebiega następująco:



Zgodnie z prawem działania mas, jak dla każdej reakcji odwracalnej, tak i dla wody można zapisać stałą dysocjacji:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (t = 22^\circ\text{C})$$

Czysta woda, tj. nie zawierająca domieszek innych substancji, jest bardzo słabym elektrolitem; przewodzi prąd elektryczny w minimalnym stopniu. Dowiedziono, że na 554 miliony cząsteczek wody tylko jedna cząsteczka wody ulega rozpadowi na jon hydroniowy H_3O^+ i jon wodorotlenowy OH^- .

Przy tak znikomym małym stopniu dysocjacji można przyjąć, że stężenie niezdisocjowanych cząsteczek wody w wodzie i rozcieńczonych roztworach wodnych jest stałe i wynosi 55,5 mol/l.

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g}}{1\text{l}} \cdot \frac{1\text{mol}}{18\text{g}} = 55,5 \text{ mol/l} \quad (d_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{kg/l}; M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g/mol})$$

Wstawiając wartość stałej dysocjacji wody oraz wartość stężenia molowego wody ($[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/l}$) do równania na stałą równowagi otrzymujemy wyrażenie nazywane **iloczynem jonowym wody K_w** .

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} = K_w$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Wielkość iloczynu jonowego wody K_w pokazuje, że iloczyn stężeń jonów H_3O^+ i OH^- jest w danej temperaturze wielkością stałą. Określa on ścisłą zależność pomiędzy stężeniami jonów H_3O^+ i OH^- w czystej wodzie bądź w roztworach wodnych kwasu lub zasady. Ze stałości iloczynu jonowego wody wynika, iż zmiana (wzrost lub spadek) stężenia jednego z jonów (np. H_3O^+) pociąga za sobą proporcjonalną zmianę (spadek lub wzrost) stężenia drugiego jonu OH^- .

3.1.7. Skala kwasowości i zasadowości

Do określania kwasowości (bądź zasadowości) roztworów, zamiast niepraktycznego posługiwania się stężeniami jonów wodorowych, korzysta się z logarytmicznej skali Sørensen, tzw. wykładnika stężenia jonów wodorowych pH. Wykładnik ten jest logarytmem dziesiętnym ze stężenia jonów wodorowych (oksoniowych) z przeciwnym znakiem.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Analogicznie definiuje się wykładnik stężenia jonów wodorotlenowych:

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

Zależność pomiędzy stężeniami jonów H_3O^+ i OH^- w roztworze wodnym określa iloczyn jonowy wody: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Wyrażony za pomocą wykładników potęgi przybiera postać:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14.$$

Jeżeli stężenia jonów H_3O^+ i OH^- w roztworze są identyczne, to roztwór ma odczyn obojętny.

$$\text{pH} = \text{pOH} = \text{p}K_w/2 \quad \text{pH} = 7$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{pH} < 7 \quad \text{roztwór ma odczyn kwasowy.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \text{pH} > 7 \quad \text{roztwór ma odczyn zasadowy.}$$

Zależności pomiędzy $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i pH, $[\text{OH}^-]$ i pOH zestawiono w tabeli 3.3., a wartości pH płynów ustrojowych człowieka w tabeli 3.4.

Tabela 3.3. Skala kwasowości roztworów o stężeniu $\leq 1 \text{ mol/l}$

$\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+}$	10^{-14}	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^0
pH	14	12	10	8	7	6	4	2	0
C_{OH^-}	10^0	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-12}	10^{-14}
pOH	0	2	4	6	7	8	10	12	14
	odczyn zasadowy			obojętny	odczyn kwasowy				

Tabela 3.4. Wartości pH płynów ustrojowych człowieka *

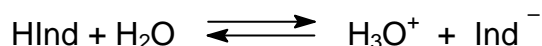
Płyn	pH	Płyn	pH
Sok żołądkowy	1,0-2,0	Płyn nasienny	7,1-7,5
Wydzielina pochwy	3,2-4,2	Płyn mózgowo-rdzeniowy	7,3
Ślina	5,0-6,8	Krwinki czerwone	7,4
Żółć	5,8-8,5	Osocze	7,4
Sok jelitowy	6,2-7,5	Sok trzustkowy	7,5-8,3

* poprzednie wydanie skryptu (2005)

3.1.8. Wskaźniki kwasowo-zasadowe

Wskaźniki (indykatory) służą do określania przybliżonego pH roztworu. Dokładność tego sposobu określania pH jest niewielka, wynosi na ogół ok. 1 jednostki pH, jedynie w przypadkach wyjątkowych ok. 0,2 jednostki pH.

Wskaźniki to związki organiczne o różnorodnej budowie, będące słabymi kwasami (HInd) bądź słabymi zasadami (IndOH). Wskaźniki w roztworach ulegają dysocjacji :



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

Równowagę między dwiema formami wskaźnika, zdysocjowaną (Ind⁻) i niezdisocjowaną (HInd) można dowolnie przesuwac przez podwyższanie bądź obniżanie stężenia jonów H₃O⁺.

Aby wskaźnik spełniał swoją funkcję, zabarwienie jego postaci kwasowej (HInd) musi różnić się od zabarwienia jego postaci zasadowej (Ind⁻). Barwa roztworu pochodzi od postaci wskaźnika występującej w przeważającej ilości.

Stosunek stężeń obu postaci wskaźnika [Ind⁻]/[HInd], który decyduje o zabarwieniu roztworu, jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia [H₃O⁺] w roztworze.

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = K_{\text{HInd}} \cdot \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Zwykle przyjmuje się, że gdy stosunek stężeń [Ind⁻]/[HInd] zawiera się w granicach od 0,1 do 10, to widoczna jest pośrednia barwa wskaźnika. Barwa formy niezdisocjowanej (HInd) widoczna jest, gdy stosunek stężeń [Ind⁻]/[HInd] < 0,1, czyli w roztworach przy dużym stężeniu jonów H₃O⁺. Natomiast barwa jonów wskaźnika (Ind⁻) widoczna jest, gdy [Ind⁻]/[HInd] > 10, czyli w roztworach o małym stężeniu jonów H₃O⁺. Oznacza to, że wskaźnik zmienia swoją barwę przy wartościach stężenia jonów oksoniowych od [H₃O⁺] = 10 · K_{HInd} do [H₃O⁺] = 0,1 · K_{HInd} (od pH = pK_{HInd} - 1 do pH = pK_{HInd} + 1), tj. w granicach 2 jednostek pH. Reguła ta jest tylko pewnym przybliżeniem i zakłada wrażliwość ludzkiego oka na zmiany barwy, gdy zawartość substancji o innej barwie przekracza 10%. W rzeczywistości czułość oka jest różna dla różnych barw, a ponadto jest w dużym stopniu cechą indywidualną obserwatora.

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Wartość pH, przy której obie formy wskaźnika występują w roztworze w jednakowych stężeniach, tj. $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$, nazywa się wykładnikiem wskaźnika $\text{pH}_{1/2}$. Wykładnik ten liczbowo równa się wykładnikowi stałej dysocjacji wskaźnika: $\text{pH}_{1/2} = \text{p}K_{\text{HInd}}$. Zakresy zmiany barwy dla różnych wskaźników, a więc obszary, w którym widoczna jest barwa pośrednia podano w tabeli 3.5.

Wskaźnik uniwersalny to mieszanina kilku wskaźników o różnych zakresach zmiany barwy. Uniwersalny papierek wskaźnikowy jest to pasek bibuły nasycony roztworem wskaźnika uniwersalnego. Przy pomocy papierka uniwersalnego można oznaczyć pH przez porównanie jego zabarwienia z wzorcową skalą barw.

3.1.9. Znaczenie kwasów i zasad w farmacji

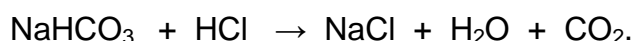
Dla farmaceuty ważne jest uświadomienie sobie jak odpowiednie pH wpływa na utrzymanie prawidłowej fizjologii organizmu, jak również przywracanie jego funkcji przez podanie odpowiedniego leku o odpowiednim pH.

Utrzymanie prawidłowego pH roztworów ma kluczowe znaczenie dla procesów zachodzących w organizmach żywych. Jony wodorowe (oksoniowe) są reagentami, katalizatorami i tworzą środowisko reakcyjne wielu procesów, dlatego nawet niewielkie zmiany ich stężenia w płynach ustrojowych mogą powodować stany patologiczne.

Na przykład prawidłowe pH krwi człowieka, w granicach 7,35 – 7,45, jest niezbędne dla zdrowia organizmu. Zaburzenie równowagi kwasowo-zasadowej krwi może powodować kwasicę (wartość pH krwi < 7,35) lub zasadowicę (wartość pH krwi > 7,45). Przyczyną **kwasicy ketonowej** jest najczęściej cukrzyca i stany głodzenia, charakteryzujące się hipoglikemią. Wzmoczone w tych stanach utlenianie kwasów tłuszczowych (zamiast glukozy) prowadzi do powstawania nadmiernej ilości ciał ketonowych, tj. kwasu acetylooctowego i kwasu 3-hydroksymasłowego w wątrobie. Nieleczona kwasica ketonowa jest stanem bezpośredniego zagrożenia życia. **Zasadowica** (alkaloza) jest natomiast następstwem nagromadzenia się we krwi nadmiaru zasad, najczęściej w wyniku znacznej utraty kwaśnej treści żołądkowej (podczas wymiotów, biegunek) bądź stosowania leków alkalinizujących (np. w chorobie wrzodowej).

Sok żołądkowy ma $\text{pH} \approx 1,0 - 2,0$. Zmiana stopnia zakwaszenia powoduje zaburzenie w przebiegu procesu trawienia, np. nadkwaśności żołądka.

W leczeniu tej choroby, obok leków hamujących wydzielanie kwasu solnego, stosuje się środki neutralizujące go. Takimi środkami są związki nieorganiczne: wodorotlenki, sole słabych kwasów i mocnych zasad, hydroksosole, sole podwójne, tlenki. Działanie ich polega na reakcji z kwasem solnym i zubożeniu go, np.:



Związki neutralizujące częściej stosowane są w postaci preparatów złożonych, o skojarzonym działaniu składników, niż w postaci pojedynczych leków, np.: preparat *Rennie* zawiera węglan wapnia i węglan magnezu; *Kompensan* to połączenie wodorotlenku glinu i węglanu glinu; *Malugastin* to uwodniony zasadowy siarczan(VI) glinowo-magnezowy.

Wiele kwasów, tak nieorganicznych jak i organicznych, stosowanych jest w lecznictwie, np.: kwas salicylowy, kwas borowy, kwas (1R,2S)-(1,2-epoksypropylo)fosfonowy (fosfomycyna).

Kwas salicylowy (2-hydroksybenzoesowy) używany jest w medycynie, np. w postaci spirytusu salicylowego jako środek dezynfekujący.

Kwas borowy (H_3BO_3) stosowany jest w stanach zapalnych skóry, oczu gardła, itd. Działa ściągająco, wysuszająco i słabo antyseptycznie.

Kwas (1R,2S)-(1,2-epoksypropylo)fosfonowy – antybiotyk stosowany m. in. w zakażeniach układu moczowo-płciowego i przewodu pokarmowego.

Niektóre leki, najczęściej aminy, występują w postaci chlorowodorków. Chlorowodorki amin są znacznie lepiej rozpuszczalne w wodzie niż wyjściowe aminy, przez co szybciej są wchłaniane do organizmu. Jako przykład może posłużyć: chlorowodorek prokainy i tetrakainy, leków o działaniu miejscowo znieczulającym, czy chlorowodorek efedryny.

3.2. Ćwiczenia

3.2.1. Otrzymywanie słabej zasady

Do próbki wprowadzić 10 kropli roztworu chlorku amonu (NH_4Cl) o stężeniu 4 mol/l, dodać 10 kropli roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 6 mol/l i lekko ogrzać na łaźni wodnej. Wydzielający się gaz określić na podstawie charakterystycznego zapachu oraz po zmianie zabarwienia zwilżonego papierka wskaźnikowego umieszczonego u wylotu próbki.

Obserwacje:

Podać równanie zachodzącej reakcji.

3.2.2. Porównanie mocy kwasów

Doświadczenie a/

Do dwóch probówek wprowadzić po 10 kropli roztworu węglanu sodu (Na_2CO_3) o stężeniu 0,1 mol/l. Do jednej z nich dodać 10 kropli roztworu kwasu chlorowodorowego (HCl) o stężeniu 3 mol/l, do drugiej – kwasu octowego (CH_3COOH) o stężeniu 2 mol/l.

Obserwacje:

Podać równania zachodzących reakcji.

Uzereguj moc kwasów.

Doświadczenie b/

Do dwóch probówek wlać po dwa ml wody destylowanej i dodać dwie krople oranżu metylowego. Zaobserwować barwę roztworu. Do jednej z probówek dodać jedną kroplę roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,01 mol/l, a do drugiej licząc krople, dodawać kwas octowy o stężeniu 0,01 mol/l w takiej ilości aby roztwór miał taką samą barwę jak roztwór poprzedni.

Dlaczego użyto większą ilość kwasu octowego w celu uzyskania takiej samej barwy wskaźnika?

Napisz równania reakcji dysocjacji obu kwasów wg teorii Brönsteda.

3.2.3. Określanie pH roztworów za pomocą wskaźników

Do dwóch probówek dodać po ok. 1ml (ok. 20 kropli) 1-molowego CH_3COOH , następnie do pierwszej probówki dodać 2 krople błękitu bromofenolowego a do drugiej probówki 2 krople zieleni malachitowej. Zanotować barwy roztworów po dodaniu wskaźników. Na podstawie zabarwienia roztworu w obu probówkach określić przybliżoną wartość pH badanego roztworu. Niezbędne do tego będzie skorzystanie z tabeli 3.5, pokazującej zmiany barwy wskaźników przy różnym pH. Analogicznie postępować z drugim roztworem z tabeli 3.2.3.1.

3.2.3.1. Tabela obserwacji

Roztwór badany	Barwa roztworu		Przybliżona wartość pH
CH_3COOH 1 mol/l	z błękitem bromofenolowym	z zielenią malachitową	
CH_3COOH 0,01 mol/l	z błękitem tymolowym	z czerwienią alizarynową	

Obliczenia

Dokładne wartości pH roztworów kwasu octowego, niezbędne do obliczeń, podano w tabeli 3.2.3.2

Ze stężenia jonów wodorowych, które wyliczamy z pH, oraz stężenia molowego kwasu octowego, obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego w roztworach o różnych stężeniach. Stopień dysocjacji $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c}$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c}$$

Korzystając z prawa rozcieńczeń Ostwalda $K = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$ obliczyć wartość stałej dysocjacji

dla roztworów kwasu octowego o stężeniu 1 mol/l i 0,01 mol/l. Czy można skorzystać z wzoru uproszczonego?

3.2.3.2. Tabela pomiarów i wyników

Całkowite stężenie kwasu	pH	[CH ₃ COO ⁻] i [H ₃ O ⁺]	[CH ₃ COOH]	Stopień dysocjacji	Stała dysocjacji
CH ₃ COOH 1 mol/l	2,35				
CH ₃ COOH 0,01 mol/l	3,35				

Obliczenia:

Wnioski:

Czy stopień i stała dysocjacji elektrolitu zależą od stężenia elektrolitu?

3.2.4. Wpływ soli słabego kwasu i mocnej zasady na dysocjację słabego kwasu

Do dwóch probówek wprowadzić po ok. 15 kropli roztworu kwasu octowego (CH_3COOH) o stężeniu 0,1 mol/l. Do każdej probówki dodać jedną kroplę oranżu metylowego i wymieszać. Jak barwi się oranż metylowy? Określić przybliżone pH roztworu (tabela 3.5.)

Następnie do jednej z probówek dodać kilka kryształków octanu sodu (CH_3COONa) i wymieszać roztwór aż do całkowitego rozpuszczenia soli. Porównać zabarwienie wskaźnika w obu przypadkach.

Obserwacje:

Napisać równanie reakcji dysocjacji kwasu octowego i wyrażenie na jego stałą dysocjacji.

Jak przesuną się równowaga reakcji dysocjacji kwasu octowego po dodaniu octanu sodu ?

Jak i dlaczego zmienia się pH roztworu po dodaniu octanu sodu?

Wnioski:

3.2.5. Wpływ soli słabej zasady i mocnego kwasu na dysocjację słabej zasady

Do dwóch probówek wprowadzić po ok. 15 kropli roztworu amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o stężeniu 0,1 mol/l. Do każdej probówki dodać jedną kroplę fenoloftaleiny i wymieszać. Zanotować zabarwienie wskaźnika w roztworze. Określić przybliżone pH roztworu (tabela 3.5.)

Następnie w jednej z probówek rozpuścić kilka kryształów chlorku amonu (NH_4Cl). Porównać zabarwienie wskaźnika w obu przypadkach.

Obserwacje:

Napisać równanie reakcji dysocjacji amoniaku i wyrażenie na jego stałą dysocjacji.

Jak przesuwają się równowaga reakcji dysocjacji amoniaku po dodaniu chlorku amonu?

Jak i dlaczego zmienia się pH roztworu po dodaniu chlorku amonu?

Wnioski:

Tabela 3.2. Stałe dysocjacji niektórych kwasów i zasad w temp. 25°C *

Nazwa elektrolitu	<i>K</i>	$pK = -\lg K$
Kwas azotowy(III) HNO ₂	<i>K</i> ₁ 4,0 · 10 ⁻⁴	3,4
Kwas borowy H ₃ BO ₃	<i>K</i> ₁ 5,5 · 10 ⁻¹⁰	9,26
Kwas fosforowy(V) H ₃ PO ₄	<i>K</i> ₁ 7,0 · 10 ⁻³	2,16
	<i>K</i> ₂ 7,0 · 10 ⁻⁸	7,16
	<i>K</i> ₃ 4,0 · 10 ⁻¹³	12,4
Kwas siarkowy(IV) H ₂ SO ₃	<i>K</i> ₁ 1,7 · 10 ⁻²	1,77
	<i>K</i> ₂ 6,2 · 10 ⁻⁸	7,21
Kwas siarkowy(VI) H ₂ SO ₄	<i>K</i> ₂ 1,2 · 10 ⁻²	1,92
Kwas siarkowodorowy H ₂ S	<i>K</i> ₁ 8,4 · 10 ⁻⁸	7,08
	<i>K</i> ₂ 1,2 · 10 ⁻¹³	12,92
Kwas węglowy H ₂ CO ₃	<i>K</i> ₁ 3,5 · 10 ⁻⁷	6,46
	<i>K</i> ₂ 5,0 · 10 ⁻¹¹	10,3
Kwas octowy CH ₃ COOH	<i>K</i> ₁ 1,75 · 10 ⁻⁵	4,76
Kwas szczawiowy H ₂ C ₂ O ₄	<i>K</i> ₁ 6,5 · 10 ⁻²	1,19
	<i>K</i> ₂ 6,1 · 10 ⁻⁵	4,11
Roztwór amoniaku	<i>K</i> 1,75 · 10 ⁻⁵	4,76

* poprzednie wydanie skryptu (2005)

Tabela 3.5. Zmiany barwy wskaźnika przy danym pH *

Nazwa wskaźnika	Barwy skrajne wskaźnika w roztworach		Zakres pH, w którym następuje zmiana barwy
Błękit bromofenolowy	Żółta	Fioletowa	3,0-4,6
Błękit bromotymolowy	Żółta	Niebieska	6,0-7,6
Błękit tymolowy	Czerwona	Żółta	1,2-2,8
Czerwień alizarynowa	Żółta	Fioletowa	3,7-5,2
Czerwień fenolowa	Żółta	Czerwona	6,8-8,4
Czerwień krezolowa	Żółta	Czerwona	7,2-8,8
Czerwień metylowa	Czerwona	Żółta	4,2-6,3
Fenoloftaleina	Bezbarwna	Amarantowa	8,3-10,0
Tymoloftaleina	Bezbarwna	Niebieska	9,4-10,6
Lakmus	Czerwona	Niebieska	5,0-8,0
Oranż metylowy	Czerwona	Żółta	3,1-4,4
Purpura bromokrezolowa	Żółta	Purpurowa	5,2-6,8
Zieleń malachitowa	Żółta	Zielono- niebieska	0,1-1,8
Żółcień alizarynowa R	Żółta	Brunatna	10,0-12,1

* poprzednie wydanie skryptu (2005)

3.3. Obliczenia

3.3.1. Do 50 ml 2% roztworu wodorotlenku potasu (NaOH) o $d = 1,1 \text{ g/ml}$ dodano 0,5 litra wody. Oblicz pH roztworu.

Obliczamy ile gramów NaOH zawiera 50 ml 2% roztworu o $d = 1,1 \text{ g/ml}$:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{C_p \cdot m_r}{100\%} = \frac{2\% \cdot 55 \text{ g}}{100\%} = 1,1 \text{ g}; \quad (m_r = 50 \text{ ml} \cdot 1,1 \text{ g/ml} = 55 \text{ g})$$

co stanowi 0,0275 mola NaOH: $n_{\text{NaOH}} = \frac{1,1 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,0275 \text{ mola}$

Obliczamy stężenie molowe wodorotlenku sodu uwzględniając nową objętość roztworu:

$$C_{\text{mol}} = \frac{0,0275 \text{ mola}}{0,05 \text{ l} + 0,5 \text{ l}} = 0,05 \text{ mol/l}$$

Obliczamy pOH roztworu, wiedząc, że stężenie molowe jonów OH^- w roztworze jest równe stężeniu molowemu wodorotlenku sodu

$$C_{\text{OH}^-} = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,05 = 1,30$$

Na podstawie wartości iloczynu jonowego wody pH roztworu wynosi:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,30 = 12,70$$

3.3.2. Zmieszano ze sobą równe objętości roztworu kwasu solnego o $\text{pH} = 2$ oraz roztworu kwasu azotowego(V) o $\text{pH} = 3$. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.

Obliczamy stężenia roztworów przed ich zmieszaniami:

$$\text{pH} = 2, \text{ to } c_1(\text{HCl}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 3, \text{ to } c_2(\text{HNO}_3) = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Zakładamy, że objętości roztworów wynoszą 1l, $V_1 = V_2 = 1\text{l}$.

Obliczamy sumaryczne stężenie kwasów w otrzymanym roztworze:

$$C_{\text{sum.}} = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,01 + 0,001}{2} = 0,0055 \text{ mol/l}$$

$$\text{oraz } \text{pH} = -\lg 0,0055 = 2,260$$

Mimo identycznych objętości mieszanych roztworów, pH otrzymanego roztworu nie jest średnią arytmetyczną pH roztworów mieszanych.

3.3.3. Obliczyć stężenie jonów w roztworze elektrolitu typu A_2B_3 o stężeniu 1,5 mol/l, którego stopień dysocjacji wynosi 20%.

Elektrolit A_2B_3 dysocjuje wg równania:



Stężenie jonów A^{3+} jest 2 razy większe od stężenia molowego elektrolitu A_2B_3 i wynosi: $[A^{3+}] = n \cdot \alpha \cdot c_0 = 2 \cdot 0,2 \cdot 1,5 = 0,6 \text{ mol/l}$

Stężenie jonów B^{2-} jest 3 razy większe od stężenia molowego elektrolitu A_2B_3 i wynosi: $[B^{2-}] = 3 \cdot 0,2 \cdot 1,5 = 0,9 \text{ mol/l}$

3.4. Ćwiczenia rachunkowe

- 3.4.1. Ile ml stężonego 67% kwasu azotowego(V) o $d = 1,3 \text{ g/ml}$ i ile wody należy użyć do przygotowania 300 g 5% roztworu?
- 3.4.2. 20 ml 17,05% HCl o $d = 1,07 \text{ g/ml}$ rozcieńczono wodą do objętości 1000 ml. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
- 3.4.3. Jaką objętością wody należy rozcieńczyć 100 ml 15% roztworu H_2SO_4 o $d = 1,2 \text{ g/ml}$, aby otrzymać roztwór o $pH = 1$?
- 3.4.4. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć 10 ml 5% roztworu wodorotlenku potasu o gęstości $d = 1,1 \text{ g/ml}$, aby otrzymać roztwór o $pH = 12$?
- 3.4.5. Obliczyć pH roztworu wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$ o stężeniu 0,005 mol/l zakładając jego całkowitą dysocjację.
- 3.4.6. Obliczyć stężenie molowe jonów H^+ i $C_2O_4^{2-}$ powstałych w wyniku dysocjacji kwasu szczawowego $H_2C_2O_4$ o stężeniu 0,1 mol/l, którego stopień dysocjacji wynosi 40%.
- 3.4.7. Obliczyć stopień dysocjacji roztworu amoniaku ($NH_3 \cdot H_2O$) o stężeniu 0,02 mol/l, którego pH wynosi 10,8.
- 3.4.8. Stopień dysocjacji kwasu chlorowego(I) (HClO) w 0,01 molowym roztworze wynosi 0,2074%. Oblicz stałą dysocjacji tego kwasu.

- 3.4.9. Obliczyć pH roztworu o objętości 0,8 l otrzymanego po rozpuszczeniu 0,74 g Ca(OH)_2 w wodzie.
- 3.4.10. Obliczyć pH i pOH roztworu kwasu fluorowodorowego o stężeniu 0,01 mol/l, jeżeli jego stopień dysocjacji wynosi 22%.
- 3.4.11. Oblicz stopień dysocjacji kwasu azotowego(III) (HNO_2) w roztworach wodnych o stężeniach: a) 1,0 mol/l; b) 2,0 mol/l ($K_{\text{HNO}_2} = 4,0 \cdot 10^{-4}$).
- 3.4.12. Jaka jest stała dysocjacji zasadowej K_z anionu jodanowego(I) IO^- w wodzie, jeżeli wiadomo, że stała dysocjacji kwasu jodowego(I) HIO wynosi $K_k = 10^{-11}$.

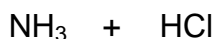
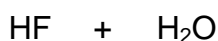
Obliczenia uzupełniające

- 3.4.13. Obliczyć pH roztworu uzyskanego przez zmieszanie 50 ml kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 o stężeniu 0,2 mol/l i 100 ml wodorotlenku sodu o stężeniu 0,4 mol/l (dla uproszczenia obliczeń założmy, że stopień dysocjacji H_2SO_4 wynosi 100%).
- 3.4.14. Zmieszano 225 ml 0,01 mol/l roztworu HNO_3 i 375 ml 0,015 mol/l roztworu HCl . Do otrzymanego roztworu dodano 0,4 g stałego NaOH . Oblicz pH otrzymanego roztworu.

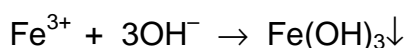
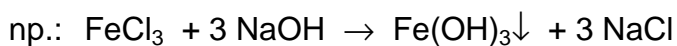
3.5. Pytania kontrolne

3.5.1. Napisać równania reakcji dysocjacji (w wodzie) wg teorii Brönsteda dla następujących związków: HCl , HCN , H_2SO_4 (obie), HNO_3 , NH_3 . Zaznaczyć, który z reagentów jest kwasem a który zasadą.

3.5.2. Uzupełnić następujące równania reakcji, podając jednocześnie, który z reagentów jest kwasem a który zasadą i określić ich moc:



3.5.3. Napisać równania reakcji wg podanego przykładu (tj. cząsteczkowo i jonowo) dla niżej podanych zestawów związków w roztworach wodnych. Substancje trudno rozpuszczalne w wodzie zaznaczyć strzałką skierowaną w dół ↓, a lotne zaznaczyć strzałką skierowaną w górę ↑. Napisać nazwy substratów i produktów.



CaO i H₂O; FeS i H₂SO₄; KCN i H₂SO₄; Na₂CO₃ i Ca(OH)₂; NH₄Cl i NaOH; CH₃COONa i H₂SO₄; HgCl₂ i H₂S; AgNO₃ i NaCl; P₄O₁₀ i H₂O; K₂O i H₂O; CuSO₄ i H₂S, CO₂ i NH₃ i H₂O; K₂CO₃ i HCl; KNO₃ i H₂SO₄; (NH₄)₂SO₄ i Ca(OH)₂, Ca(OH)₂ i CO₂; Pb(OH)₂ i HNO₃

3.5.4. Napisz równania reakcji wodorotlenku ołowiu i wodorotlenku cynku z mocnym kwasem i z mocną zasadą.

3.6. Literatura

- 3.6.1. Hulanicki A., Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, PWN, Wyd. III, 1992r., str. 36-45, 83-85, 343-345
- 3.6.2. Lipiec T., Szmal Z., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Wyd. VII, 1997r., str. 32-66.
- 3.6.3. Malinowska K., Poprzednie wydanie skryptu, 2005 r, str. 48-75.
- 3.6.4. Malinowska K., Nawrot-Modranka J., Budzisz E., Poprzednie wydanie skryptu, 2000 r, str. 46-70.
- 3.6.5. Murray R.K, Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W., Biochemia Harpera, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Wyd. V, 2004 r., str. 29, 296, 309.
- 3.6.6. Owczarek M., Poprzednie wydanie skryptu, 1991 r, str. 50-69.
- 3.6.7. Podlewski J.K., Chwalibogowska-Podlewska A., Leki współczesnej terapii, Split Trading, Wyd. XVII, 2005 r., str. 87, 292, 571.
- 3.6.8. Ufnalski W., Równowagi jonowe, WNT, 2004 r., str. 58, 66.
- 3.6.9. Wasiljewa E.G. i wsp., (z j. ros. tłumaczyła J. Jacewicz-Michalska) „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej; metody półmikro” PWN 1969 r., str. 84-85.
- 3.6.10. Zejc A., Górczyca M., Chemia leków, Wyd. Lek. PZWL, Wyd. II, 2002 r., str. 324, 480-482, 459.
- 3.6.11. Praca zbiorowa., Chemia, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, W-wa, 1984r., str. 158.

Ćwiczenie nr 4

4. HYDROLIZA SOLI I ROZTWORY BUFOROWE

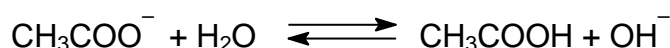
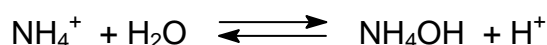
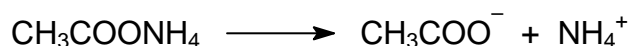
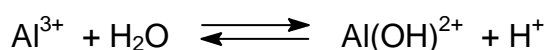
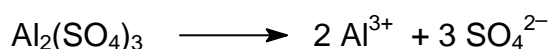
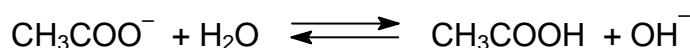
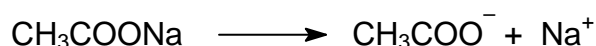
- 4.1. Podstawy teoretyczne
 - 4.1.1. Hydroliza soli (reakcje protolityczne)
 - 4.1.2. Stała, stopień hydrolizy, pH roztworów soli
 - 4.1.2.1. Hydroliza anionowa soli
 - 4.1.2.2. Hydroliza kationowa soli
 - 4.1.2.3. Hydroliza soli słabej zasady anionowej i słabego kationowego kwasu
 - 4.1.3. Roztwory buforowe
- 4.2. Ćwiczenia
 - 4.2.1. Badanie odczynu wodnych roztworów soli
 - 4.2.2. Wpływ rozcieńczenia na reakcję hydrolizy
 - 4.2.3. Wpływ mocy kwasu i zasady, z których powstała sól na odczyn roztworów wodnych tych soli
 - 4.2.4. Bufory
- 4.3. Obliczenia
- 4.4. Ćwiczenia rachunkowe
- 4.5. Pytania kontrolne
- 4.6. Literatura

4.1. Podstawy teoretyczne

4.1.1. Hydroliza soli (reakcje protolityczne)

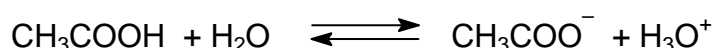
Po rozpuszczeniu niewielkich ilości soli w wodzie, zależnie od ich rodzaju otrzymujemy roztwory o odczynie obojętnym, zasadowym lub kwaśnym. Przyczyną tego zjawiska jest **reakcja hydrolizy**.

Reakcja hydrolizy według **teorii jonowej Arrheniusa** jest reakcją przebiegającą między wodą a solami słabych kwasów i mocnych zasad, solami mocnych kwasów i słabych zasad, solami słabych kwasów i słabych zasad. Reakcji tej nie ulegają sole mocnych kwasów i mocnych zasad. W myśl tej teorii jony w takich solach jak np. CH_3COONa , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pochodzące od słabego elektrolitu (kwasu, zasady lub obu jednocześnie) mają zdolność przyłączania odpowiedniego jonu z dysocjacji wody (H^+ lub OH^-) zgodnie z poniższymi reakcjami:



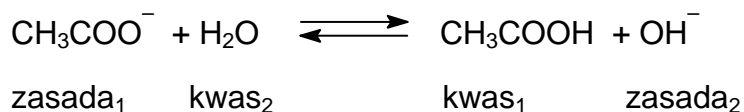
We współczesnej **teorii kwasów i zasad Brönsteda i Lowry'ego hydroliza** jest traktowana **jako jedna z reakcji protolitycznych**, tym różniąc się od dysocjacji słabych kwasów i zasad, że biorą w nich udział kwasy i zasady obdarzone ładunkiem elektrycznym.

Na przykład reakcja dysocjacji słabego kwasu octowego



polega na przeniesieniu protonu z mocniejszego kwasu (CH_3COOH) na słabszy (H_2O) z utworzeniem słabej zasady (CH_3COO^-) i mocnego kwasu (H_3O^+). Kiedy rozpuścimy

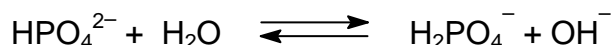
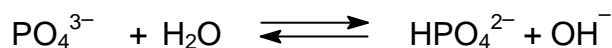
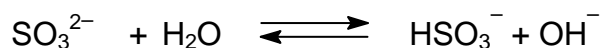
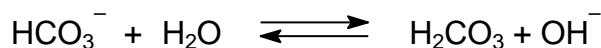
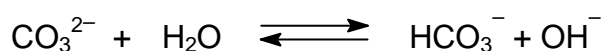
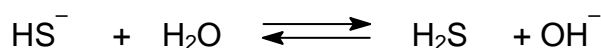
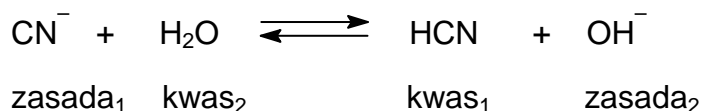
w wodzie sól kwasu octowego np. CH_3COONa utworzone w wyniku dysocjacji tej soli jony octanowe ulegną poniższej reakcji protolitycznej z wodą:



Reakcja hydrolizy spowoduje zasadowy odczyn roztworu tej soli.

Wszystkie aniony słabych kwasów powstające z dysocjacji soli ulegają identycznym reakcjom protolitycznym. Możemy je określić jako słabe anionowe zasady a ich reakcje z wodą nazwać **reakcjami hydrolizy anionowej**.

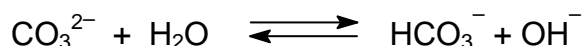
W roztworach wodnych takich soli jak np. NaCN , NaHS , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2SO_3 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 obecne są anionowe zasady, które ulegają poniższym reakcjom protolitycznym z wodą:

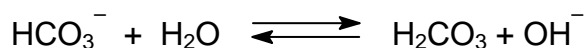


We wszystkich wyżej przedstawionych reakcjach hydrolizy soli widać, że reakcjom protolitycznym nie ulegają kationy metali alkalicznych jak Na^+ i K^+ . W reakcjach protolitycznych nie biorą również udziału takie kationy jak Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} , czyli wszystkie kationy, których wodorotlenki w roztworach wodnych są mocnymi elektrolitami.

Reakcje protolizy anionów wieloprotonowych kwasów zapisujemy podobnie jak ich reakcję dysocjacji kwasowej a więc etapowo.

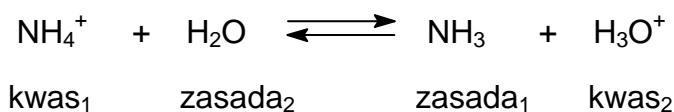
Na przykład anion węglanowy (w roztworze Na_2CO_3) ulega dwustopniowej reakcji hydrolizy



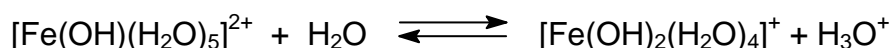
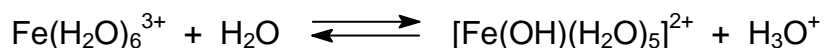
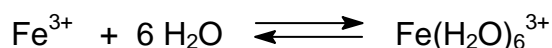
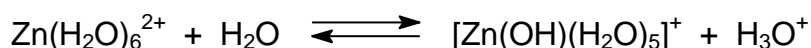
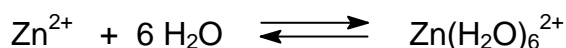
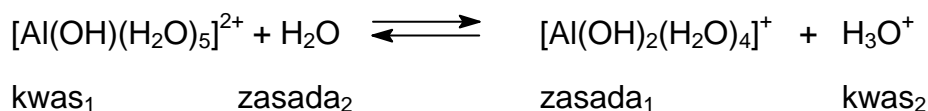
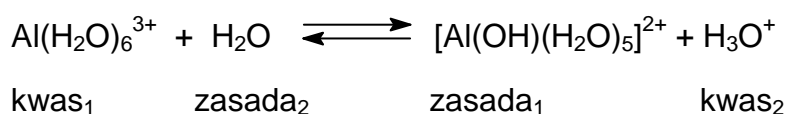
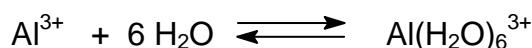


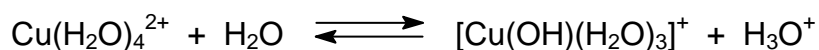
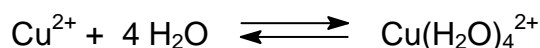
W obu przypadkach zachodzi reakcja protolityczna odpowiednio między jonami CO_3^{2-} lub HCO_3^- a wodą z utworzeniem słabo zdysocjowanego kwasu HCO_3^- lub kwasu H_2CO_3 . Przy czym należy pamiętać, że wpływ na odczyn roztworu tej soli i innych zawierających aniony wieloprotonowych kwasów praktycznie ma tylko pierwsza reakcja, a drugą możemy pominąć, co zostanie uzasadnione w dalszej części.

Sole mocnych kwasów i słabych zasad np. NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, FeBr_3 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ po rozpuszczeniu w wodzie wykazują odczyn kwaśny. Aniony mocnych kwasów (np. Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , ClO_4^-) nie ulegają w roztworze reakcjom protolitycznym. Natomiast powstający w wyniku dysocjacji tych soli w roztworze wodnym kation NH_4^+ lub kationy metali reagują z wodą. Zapis reakcji **hydrolizy kationowej** wg Brönsteda różni się od klasycznego zapisu reakcji hydrolizy kationów słabych zasad. Kation amonowy jest kwasem Brönsteda i w roztworze wodnym tworzy sprzężoną z nim zasadę NH_3 , a nie wodorotlenek amonu (patrz teoria Arrheniusa), który jak wiadomo nie istnieje w roztworze wodnym amoniaku.

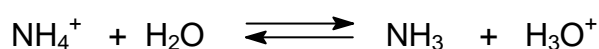
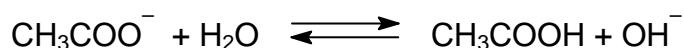
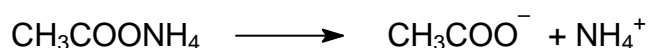


W przypadku kationów metali - kwasami Brönsteda są ich akwakompleksy i przebieg reakcji z wodą jest następujący:

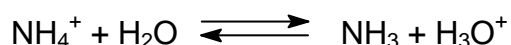
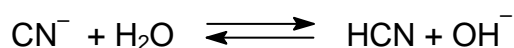
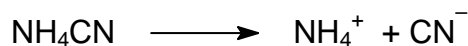




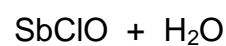
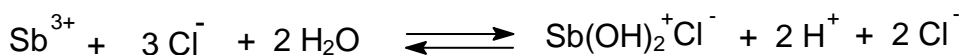
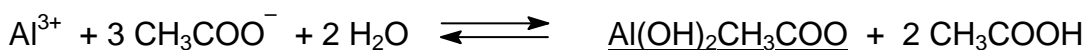
W roztworach wodnych soli słabych kwasów i słabych zasad może występować odczyn zarówno obojętny jak i kwaśny lub zasadowy (wyjaśnienie w p.4.1.2.). Przykładem soli, której kation i anion ulega reakcji protolitycznej, a odczyn roztworu pozostaje obojętny jest $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (stałe dysocjacji: $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$)



Natomiast roztwór wodny takiej soli jak NH_4CN będzie zasadowy. (stałe dysocjacji: $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$)



W przypadku roztworów niektórych soli (np. $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, SbCl_3) powstają nietypowe produkty hydrolizy i ma to miejsce wtedy gdy reakcje protolityczne przebiegają z wytrąceniem trudno rozpuszczalnych związków

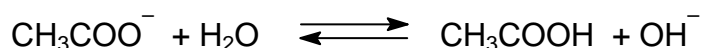


4.1.2. Stała, stopień hydrolizy, pH roztworów soli

4.1.2.1. Hydroliza anionowa soli

Przykładem soli w której kation jest obojętny, a anion posiada właściwości zasady Brönsted'a jest octan sodu.

Jon octanowy ulega poniższej reakcji protolitycznej



której stała równowagi, zgodnie z prawem działania mas, jest stałą dysocjacji zasadowej i w roztworze rozcieńczonym równa się:

$$K_{A^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Stała K_{A^-} jest jednocześnie **stałą hydrolizy** tej soli. Po uwzględnieniu, że w roztworze wodnym iloczyn stałej dysocjacji kwasowej (K_{HA}) kwasu (w tym przypadku CH_3COOH) i stałej dysocjacji zasadowej sprzężonej z tym kwasem zasady (jon CH_3COO^-) jest równy iloczynowi jonowemu wody. Otrzymujemy:

$$K_{HA} \cdot K_{A^-} = K_w \quad K_{A^-} = \frac{K_w}{K_{HA}} \quad (1)$$

$$(K_{A^-} = K_h)$$

Z powyższego równania wynika, że **wartość stałej hydrolizy (K_h) jest odwrotnie proporcjonalna do stałej dysocjacji sprzężonego kwasu**, czyli hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady jest tym większa im słabszy jest kwas z którego pochodzi sól.

Z prawa rozcieńczeń Ostwalda wynika zależność pomiędzy stałą a stopniem dysocjacji zasadowej

$$K_{A^-} = \alpha_{A^-}^2 \cdot c_{A^-}$$

(przy założeniu, że stopień dysocjacji zasadowej α_{A^-} czyli inaczej stopnia hydrolizy (h) jest znacznie mniejszy od jedności, a K_{A^-} jest stałą reakcji hydrolizy K_h).

Ponieważ $K_h = \frac{K_w}{K_{HA}}$ to $\frac{K_w}{K_{HA}} = h^2 \cdot c_{A^-}$

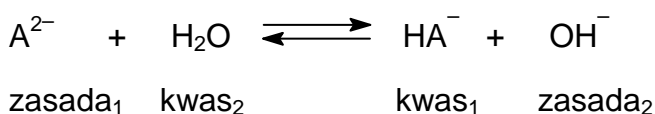
stąd:
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA} \cdot c_{A^-}}} \quad (2)$$

Stężenie jonów wodorowych i pH w roztworze CH_3COONa i innych soli np. NaCN , w których anion ma właściwości słabej zasady obliczamy ze wzorów:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{A}^-} \quad (3)$$

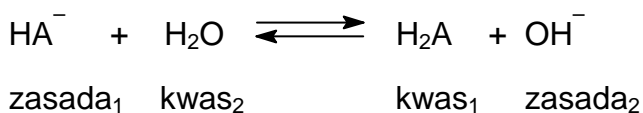
gdzie K_w jest iloczynem jonowym wody równym $1 \cdot 10^{-14}$, a „ c_{A^-} ” jest stężeniem soli.

W przypadku soli np. Na_2CO_3 zawierających anion dwuprotonowego kwasu zachodzą dwie reakcje protolityczne z udziałem słabych zasad anionowych. Ogólnie stałe hydrolizy tych reakcji wynoszą:



$$K_{\text{A}^{2-}} = \frac{K_w}{K_{\text{HA}^-}} \quad K_{\text{A}^{2-}} = K_{h_1} \quad K_{\text{HA}^-} = K_2 \quad \text{stad:}$$

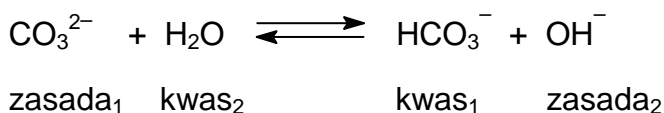
$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_2}$$



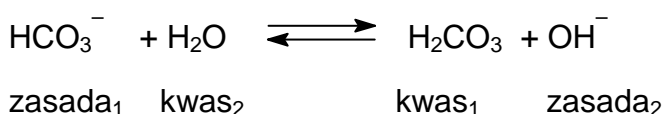
$$K_{\text{HA}^-} = \frac{K_w}{K_{\text{H}_2\text{A}}} \quad K_{\text{H}_2\text{A}} = K_1 \quad K_{\text{HA}^-} = K_{h_2} \quad \text{stad:}$$

$$K_{h_2} = \frac{K_w}{K_1}$$

lub na przykładzie soli Na_2CO_3 :



$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_{\text{HCO}_3^-}} \quad K_{\text{HCO}_3^-} = 4,4 \cdot 10^{-11}$$

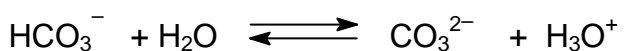


$$K_{h_2} = \frac{K_w}{K_{H_2CO_3}} \quad K_{H_2CO_3} = 4,31 \cdot 10^{-7}$$

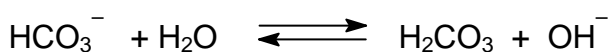
Ponieważ pierwsza stała dysocjacji kwasu węglowego jest dużo większa od drugiej ($K_{H_2CO_3} > K_{HCO_3^-}$), to wartość K_{h_1} jest również dużo większa od K_{h_2} i stąd w obliczeniach stężenia jonów wodorowych i pH roztworów tej soli możemy uwzględnić tylko pierwszą reakcję, czyli skorzystać z identycznego wzoru jak poprzednio:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_2}{c_{A_2^-}}} \quad pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_2 + \frac{1}{2}lgc_{A_2^-}$$

W roztworach wodnych wodorosoli np. $NaHCO_3$, KHC_2O_4 , KHS , $NaHSO_3$ reakcjom protolitycznym ulegają jednocześnie jony o właściwościach kwasów i zasad Brönsteda:



kwas₁ zasada₂ zasada₁ kwas₂



zasada₁ kwas₂ kwas₁ zasada₂

Stała równowagi pierwszej reakcji jest stałą dysocjacji kwasowej HCO_3^- (K_2)

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

a drugiej - stałą dysocjacji zasadowej, a więc jednocześnie stałą hydrolizy (K_h)

$$K_h = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

czyli ogólnie

$$K_h = \frac{K_w}{K_1} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{c \cdot K_1}}$$

Przy obliczaniu stężenia jonów H_3O^+ w roztworze wodorosoli musimy uwzględnić również stężenie jonów pochodzących z dysocjacji jonu HCO_3^- (K_2) stąd:

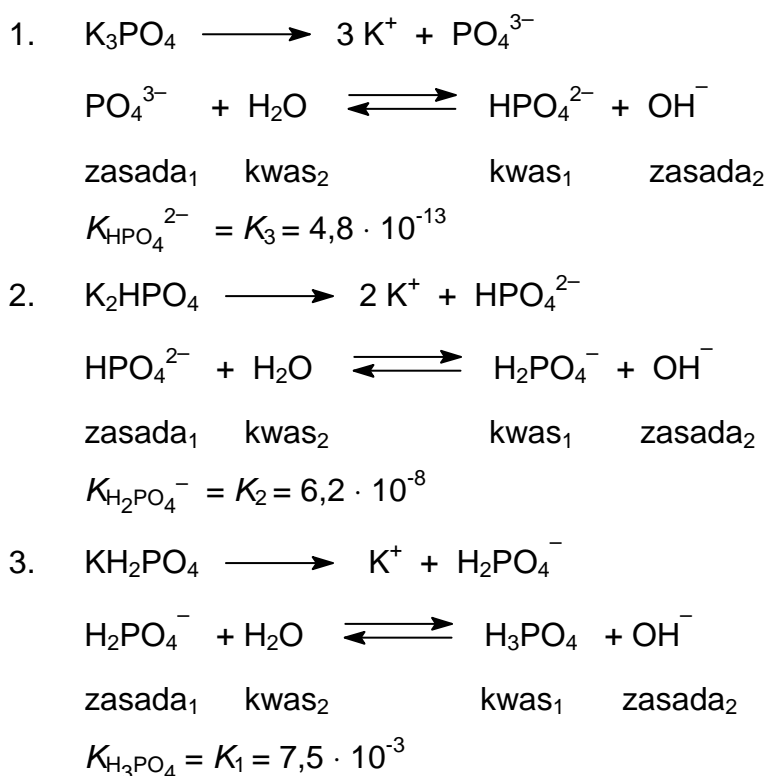
$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_1 + \frac{1}{2}pK_2$$

W tym przypadku stężenie jonów wodorowych nie zależy od stężenia soli.

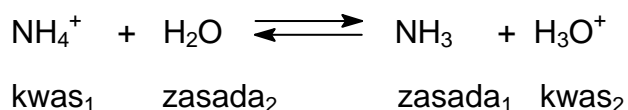
Aniony trójprotonowych kwasów np. H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} mogą w roztworach wodnych zachowywać się zarówno jak kwasy jak i zasady lub posiadać obie właściwości jednocześnie. Obliczenie całkowitego stężenia jonów wodorotlenowych czy wodorowych wymaga uwzględnienia wielu równowag kwasowo-zasadowych i jest bardziej złożone. Ogólnie można stwierdzić, że roztwory wodne soli np. K_3PO_4 i K_2HPO_4 posiadają odczyn zasadowy, a KH_2PO_4 odczyn kwaśny.

Reakcje protolityczne pierwszego etapu anionowej hydrolizy (dysocjacji zasadowej) zachodzące w roztworach tych soli są następujące:

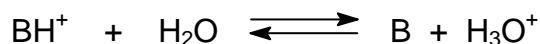


4.1.2.2. Hydroliza kationowa soli

Dla soli, w których kation jest słabym kwasem, a anion nie wykazuje właściwości zasadowych np. NH_4Cl , czyli dawniej określanych jako sole słabej zasady i mocnego kwasu, do obliczeń stosujemy poniższe wzory:



ogólnie:



$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Stała dysocjacji kwasowej NH_4^+ (K_{BH^+}) jest jednocześnie w tradycyjnym rozumieniu stała hydrolizy kationowej (K_h). Ponieważ $K_{\text{BH}^+} \cdot K_B = K_w$, gdzie K_B jest stałą dysocjacji zasadowej $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stąd:

$$K_h = \frac{K_w}{K_B}$$

czyli **stała hydrolizy** omawianych soli **ma tym większą wartość im słabszą jest zasada sprzężona z kationowym kwasem**.

Do obliczeń stężenia jonów wodorowych i pH w roztworze soli, w której kation jest słabym kwasem, możemy korzystać z wzorów:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{BH}^+} \cdot c} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{BH}^+} - \frac{1}{2} \lg c$$

gdzie: K_{BH^+} jest stałą hydrolizy K_h a, c jest stężeniem soli lub podstawiając do wzoru:

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{K_w}{K_B}$$

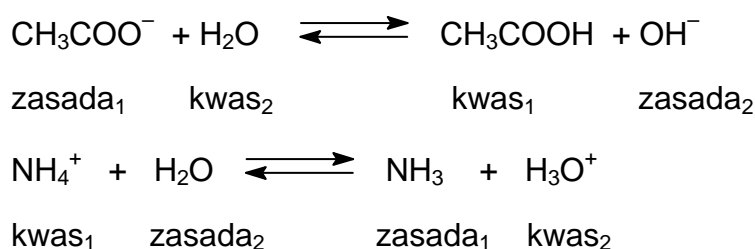
otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c}{K_B}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \lg c$$

Podany wyżej sposób obliczania można stosować również w przypadku soli metali ciężkich, u których uwodnione kationy mają charakter słabych kwasów.

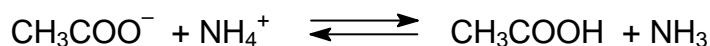
4.1.2.3. Hydroliza soli słabej zasady anionowej i słabego kationowego kwasu

Taki przypadek odpowiada roztworom soli słabej zasady i słabego kwasu np. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , gdzie mamy do czynienia z dwiema równowagowymi reakcjami:



lub upraszczając możemy powiedzieć, że praktycznie reakcja przebiega pomiędzy anionową zasadą i kationowym kwasem a udział wody jest znikomo mały.

Wtedy zapiszemy



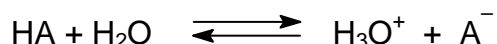
Opierając się na tym równaniu, przy założeniu że reakcja jest prawie w 100% przesunięta w lewo, możemy podać poniższy wzór na stężenie jonów wodorowych:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{HA}}}{K_{\text{B}}}}$$

gdzie: K_{HA} jest stałą dysocjacji kwasowej słabego kwasu np. CH_3COOH , a K_{B} jest stałą dysocjacji zasadowej słabej zasady np. NH_3 .

4.1.3. Roztwory buforowe

W roztworze słabego kwasu HA istnieje równowaga:



Zgodnie z prawem działania mas stała równowagi tej reakcji jest stałą dysocjacji kwasowej.

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

Jeżeli do roztworu słabego kwasu doda się roztwór silnie zdysocjowanej jego soli, czyli wprowadzi nadmiar anionu (A^- - sprzężonej zasady), to dla utrzymania stałej wartości K_{HA} nastąpi cofnięcie dysocjacji HA przez związanie jonów wodorowych z anionami A^- . Po przekształceniu wzoru (1) możemy obliczyć stężenie jonów H_3O^+ w roztworze słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (2)$$

lub w postaci logarytmicznej

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

Równanie (3) nosi nazwę **równania Hendersona-Hasselbacha**, a omawiany roztwór słabego kwasu i jego soli nazywamy **roztworem buforowym**. Z równania tego wynika, że pH w takim roztworze zależy od stosunku stężenia anionu $[\text{A}^-]$ i kwasu $[\text{HA}]$, a nie od bezwzględnych ich wartości. Stężenie jonów wodorowych i pH uwarunkowane jest również wielkością stałej dysocjacji K_{HA} . Gdy wartość $[\text{HA}]$ równa jest wartości $[\text{A}^-]$ to

wtedy stężenie jonów $[H_3O^+]$ równe jest stałej dysocjacji, a pH w takim roztworze równe jest pK_{HA} .

Stężenie kwasu $[HA]$ i zasady $[A^-]$ w stanie równowagi można obliczyć zakładając w przybliżeniu, że są one równe początkowym, użytym do przygotowania roztworu, stężeniom kwasu i zasady.

Podstawiając te wartości do równania (3) otrzymamy:

$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

Przykładowo jeżeli przygotowujemy roztwór buforowy, w którym kwasem jest kwas octowy, a zasadą jon octanowy, to możemy przyjąć z pewnym uproszczeniem, że stężenie równowagowe c_{HA} jest równe stężeniu użytego kwasu, a stężenie c_A równe jest stężeniu użytego roztworu soli np. octanu sodu. Rzeczywiste stężenie kwasu octowego jest nieco większe, a CH_3COO^- jest mniejsze co spowodowane jest reakcją jonu octanowego z wodą z utworzeniem kwasu octowego. Jednak te różnice stężeń są tak małe w porównaniu do stężeń wyjściowych CH_3COOH i CH_3COO^- , że mogą być pominięte. Taki roztwór jak i inne roztwory słabych kwasów i ich soli pozwalają na utrzymanie stałego pH roztworu z dość dużą dokładnością niezależnie od dodatku niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad, czy też rozcieńczenia. Ilościową miarą odporności roztworu buforowego związanego z dodaniem mocnego kwasu lub zasady jest **pojemność buforowa**. Pojemność buforowa jest to liczba moli mocnej zasady lub kwasu, która musi być dodana do 1 litra roztworu, aby spowodował zmianę pH o jednostkę. Działanie roztworów buforowych jest najskuteczniejsze, gdy stężenia kwasu i sprzężonej zasady (soli) są jednakowe. Taki bufor reaguje najslabiej na dodatek mocnego kwasu lub mocnej zasady, czyli jego pojemność buforowa jest największa. W tych warunkach pH roztworu jest równe pK_{HA} . Ogólnie przyjmuje się, że obszarem skutecznego działania buforu jest zakres $pH = pK_{HA} \pm 1$.

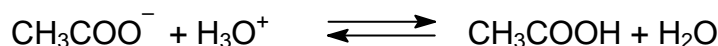
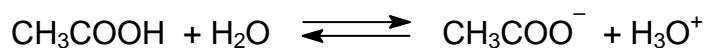
Jeżeli pK_{HA} kwasu octowego wynosi 4,8, to oznacza, że jest on najbardziej skuteczny przy pH 4,8 a zakres jego stosowania mieści się w granicach pH 3,8 - 5,8.

Przykładowo możemy obliczyć pH w 1litrze roztworu buforowego składającego się z 0,2 mol/l kwasu octowego i 0,5 mol/l octanu sodowego. Następnie sprawdzić jak zmieni się pH po dodaniu do tego roztworu 0,01 mol/l mocnego kwasu (np. HCl), a także po dwukrotnym rozcieńczeniu.

pH roztworu buforowego obliczamy z poniższego wzoru przyjmując, że stała dysocjacji kwasu octowego $K_{HA} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $pK_{HA} = 4,75$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,75 + \lg \frac{0,5}{0,2} = 4,75 + 0,40 = 5,15$$

Po dodaniu 0,01 mola mocnego kwasu (HCl) w buforze zachodzi reakcja pomiędzy jonami H^+ i zasadą CH_3COO^- będącą w równowadze z CH_3COOH .



Ponieważ powstający kwas octowy jest bardzo słaby możemy przyjąć, że jony wodorowe zostały całkowicie związane stąd

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,20 + 0,01 = 0,21 \text{ mol/l}$$

Stężenie jonu octanowego zmniejszy się o tyle o ile wzrosło stężenie kwasu czyli

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 0,01 = 0,49 \text{ mol/l.}$$

Po podstawieniu do wzoru możemy obliczyć pH po dodaniu mocnego kwasu

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,49}{0,21} = 4,75 + 0,37 = 5,12$$

pH zmieniło się zaledwie o 0,03 jednostki.

Gdyby tę samą ilość kwasu dodać do roztworu nie buforowego a np. do roztworu kwasu chlorowodorowego o identycznym pH czyli 5,15 ($[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-6}$), zmiana pH byłaby bardzo duża

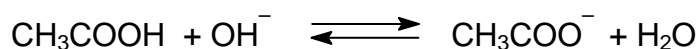
$$7 \cdot 10^{-6} + 0,01 \cong 0,01 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 2$$

i wynosiła 3,15 jednostek (5,15 - 2)

W przypadku dodania do tego roztworu buforowego takiej samej ilości mocnej zasady nastąpi reakcja:



Stąd stężenie kwasu octowego zmaleje o 0,01 mol/l

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,20 - 0,01 = 0,19 \text{ mol/l}$$

i o tyle samo wzrośnie stężenie jonów octanowych

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 + 0,01 = 0,51 \text{ mol/l}$$

Po podstawieniu tych wartości do równania na pH buforu otrzymamy

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,51}{0,19} = 4,75 + 0,42 = 5,17$$

Podobnie jak poprzednio zmiana pH jest niewielka i wynosi 0,02 jednostki. Natomiast dodanie takiej samej ilości mocnej zasady do roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu $7 \cdot 10^{-6}$ (pH = 5,15) spowoduje ogromny skok pH aż do 12. Stężenie wprowadzonych jonów OH^- zmniejszy się o tyle ile zostanie zobojętnione przez kwas czyli:

$$[\text{OH}^-] = 0,01 - 7,0 \cdot 10^{-6} \cong 0,01 \text{ mol/l}$$

W przypadku dwukrotnego rozcieńczania roztworu buforowego wartość pH nie zmieni się, gdyż zmiana stężeń kwasu (CH_3COOH) i zasady (CH_3COO^-) będzie identyczna, czyli stosunek stężeń pozostaje taki sam.

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,25}{0,1} = 4,74 + 0,4 = 5,15$$

Natomiast porównywalne rozcieńczenie omawianego roztworu kwasu chlorowodorowego o pH = 5,15 spowoduje zmianę pH o 0,3 jednostki (5,45 - 5,15)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{2} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \quad \text{czyli pH} = 5,45$$

Właściwości roztworów buforowych są szeroko wykorzystywane w chemii, biochemii i medycynie oraz innych gałęziach nauki. W **organizmie człowieka** występuje szereg układów buforowych; głównym stabilizującym pH płynów pozakomórkowych jest **bufor wodorowęglanowy**.

Zależność pomiędzy składnikami tego buforu opisuje poniższe równanie:



W stanie równowagi całkowite stężenie formy niezdysocjowanej odpowiada sumie stężenie H_2CO_3 i uwodnionego CO_2 , przy czym dominującym składnikiem jest rozpuszczony w wodzie CO_2 .

Zgodnie z prawem działania mas:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

gdzie K_{HA} jest pierwszą stałą dysocjacji ($K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$) kwasu, stąd:

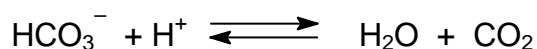
$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}} \cdot \frac{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

i po zlogarytmowaniu:

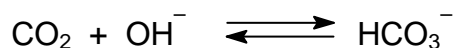
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Stała dysocjacji $\text{p}K_{\text{HA}} = 6,10$, natomiast pH krwi w warunkach prawidłowych wynosi średnio 7,40. Bufor wodorowęglanowy działa bardzo skutecznie dodatkowo ze względu na możliwość usuwania ze środowiska nadmiaru CO_2 .

Jeżeli do krwi przedostanie się niewielka ilość mocnego kwasu to nastąpi przyłączenie jonów H^+ do jonów HCO_3^-



Zmiana pH krwi będzie niewielka, ponieważ nadmiar CO_2 zostaje wydalony do płuc, tak więc jedynie zmniejszy się nieznacznie stężenie jonów HCO_3^- . Po wprowadzeniu do roztworu buforu wodorowęglanowego jonów OH^- przez dodanie niewielkich ilości mocnej zasady nastąpi reakcja tych jonów z CO_2



Ubytek stężenia CO_2 zostanie uzupełniony przez dodatkowe rozpuszczenie tego gazu we krwi, stąd wzrośnie jedynie w niewielkim stopniu stężenie HCO_3^- . W tych warunkach zwiększenie pH krwi po dodaniu jonów OH^- będzie niewielkie. Oprócz buforu wodorowęglanowego we krwi znajdują się również inne bufony jak bufor hemoglobiny, bufor białczanowy, fosforanowy i kwasów organicznych.

4.2. Ćwiczenia

4.2.1. Badanie odczynu wodnych roztworów soli

a) Do ośmiu probówek dodać po ok. 1 ml 0,1 mol/l roztworów (od numeru 1 do 8) soli wg tabeli 4.2.1.

4.2.1. Tabela obserwacji:

Nr probówki	Roztwór	Papierek uniw. (barwa)	Fenolft. (barwa)	Odczyn
1.	NaCl			
2.	CH ₃ COONa			
3.	NH ₄ Cl			
4.	Na ₂ CO ₃			
5.	NaHCO ₃			
6.	KNO ₂			
7.	CH ₃ COONH ₄			
8.	Na ₂ SO ₃			
9.	Ni(NO ₃) ₂			
10.	Co(NO ₃) ₂			
11.	Zn(NO ₃) ₂			
12.	Al ₂ (SO ₄) ₃			

Wnioski:

Napisz równania reakcji hydrolizy (protolityczne) zachodzące w roztworach 1-8 badanych soli i określ czym uwarunkowany jest odczyn w tych roztworach.

b) hydroliza akwakompleksów

Do czterech probówek oznaczonych numerami 9,10,11,12 (tabela 4.2.1) wlać po ok. 1 ml 0,5 mol/l roztworów azotanów(V): niklu, kobaltu, cynku oraz siarczanu(VI) glinu. Określić przy pomocy papierka wskaźnikowego pH tych roztworów i wyniki wpisać do tabeli 4.2.1.

Napisz równania reakcji tworzenia akwakompleksów przez kationy metali w roztworach wodnych ich soli (przyjmij liczbę koordynacji = 6), a następnie równania reakcji hydrolizy (protolityczne) zachodzące w roztworach badanych soli.

Wniosek:

4.2.2. Wpływ rozcieńczenia na reakcję hydrolizy

- a) Do kilku kropli roztworu FeCl_3 w probówce dodać kilka kropli roztworu CH_3COONa - powstaje brunatne zabarwienie pochodzące od $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Rozcieńczyć wodą do połowy probówki i ogrzać (powstaje osad w wyniku hydrolizy soli).
- b) Do probówki wlać kilka kropli roztworu SbCl_3 i rozcieńczyć wodą do pojawienia się zmętnienia.

Napisz równania reakcji hydrolizy (protolityczne) w roztworach obu soli

Wniosek:

Podaj wpływ rozcieńczenia (stężenia soli) na reakcję hydrolizy.

4.2.3. Wpływ mocy kwasu i zasady, z których powstała sól, na odczyn roztworów wodnych tych soli

4.2.3.1. Wpływ mocy kwasu

Do jednej probówki dodać 1ml rozcieńczonego roztworu Na_2CO_3 a do drugiej Na_2SO_3 , o tym samym stężeniu oraz po kropli fenoloftaleiny.

Zanotować intensywność zabarwienia wskaźnika w obu probówkach.

Zanotować uzyskane wyniki.

Napisz równania reakcji hydrolizy (protolityczne) zachodzące w roztworach obu soli i podaj równania ich stałych hydrolizy dla pierwszego etapu tych reakcji.

Uzasadnij w oparciu o wartości stałych dysocjacji obu kwasów ($K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ dla H_2SO_3 i $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ dla H_2CO_3) obserwowaną różnicę w pH roztworów soli.

4.2.3.2. Wpływ mocy zasady

Do jednej probówki dodać 1 ml roztworu NH_4Cl , a do drugiej 1 ml roztworu MgCl_2 o jednakowych stężeniach. Do obu probówek dodać 5 kropel 0,5% roztworu lakmusu. Określić pH przy pomocy papierka uniwersalnego. Czy można użyć fenoloftaleiny? Zanotować obserwacje i wyniki.

Wnioski:

Napisz równania reakcji hydrolizy (protolityczne) zachodzące w roztworach obu soli i ich stałe hydrolizy.

W roztworze której soli jest większe stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i dlaczego? Odpowiedź uzasadnij w oparciu o stałe dysocjacji i $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ dla $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ dla $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

4.2.4. Bufory

Do dwóch probówek (1, 2) stanowiących próbę kontrolną nalej po 2 ml wody destylowanej. Do probówki 1 - dodaj kroplę czerwieni alizarynowej S, a do probówki 2 kroplę błękitu bromofenowego i zanotuj w tabeli barwy wskaźników.

Do trzech probówek (3, 4, 5) odmierz po 2 ml roztworu buforu octanowego i dodaj do probówki 3 kroplę czerwieni alizarynowej S, a do probówek 4 i 5 po jednej kropli błękitu bromofenolowego. Zapisz w tabeli 4.2.5. barwy wskaźników.

Następnie do probówki 1 (z wodą destylowaną) i do probówki 3 zawierającej bufor, dodaj kroplami 0,1 mol/l roztwór NaOH aż do zmiany barwy wskaźnika (zanotuj ilości dodanej zasady).

Do probówki 2 (z wodą destylowaną) i do probówki 4 (z buforem) dodaj kroplami 0,1 mol/l roztwór HCl, aż do zmiany barwy błękitu bromofenolowego (zanotuj ilości dodanego kwasu). Do probówki 5 zawierającej bufor octanowy dodaj ok. 2 ml wody i zaobserwuj czy nastąpi zmiana barwy wskaźnika.

4.2.5. Tabela obserwacji:

Nr probówki	Rodzaj wskaźnika	Barwa roztworu	Dodany odczynnik	Zmiana barwy roztworu	Ilość kropli do wystąpienia zmiany
1. (H ₂ O)					
2. (H ₂ O)					
3. (bufor)					
4. (bufor)					
5. (bufor)					

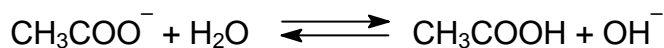
Napisz równania reakcji, jakie zaszły po dodaniu do roztworu buforowego poszczególnych odczynników.

Wyjaśnij zmianę zabarwienia, bądź jej brak, dopiero po dodaniu odpowiedniej ilości kwasu, zasady lub wody.

Porównaj objętość 0,1 mol/l roztworów kwasu lub zasady po których nastąpiła zmiana barwy wskaźnika w roztworze buforowym i w wodzie destylowanej. Wyjaśnij zaobserwowaną różnicę.

4.3. Obliczenia

4.3.1. Napisz równania reakcji hydrolizy oraz oblicz stałą hydrolizy i pH 0,1 mol/l wodnego roztworu octanu sodu jeżeli $K_{HA} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ i $pK_{HA} = 4,75$



Stała hydrolizy octanu wynosi:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HA}} \quad (1)$$

$$K_h = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Po podstawieniu do wzoru (1) wyrażenia na stałą równowagi (K_h) reakcji

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

otrzymamy

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_{HA}}$$

Przy założeniu, że stężenie równowagowe jonów $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{soli}}$ oraz $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$ możemy zapisać równanie

$$\frac{x^2}{0,1} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}$$

i obliczyć stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$x = [\text{OH}^-] = 7,41 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,4 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-9}$$

stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ możemy również obliczyć korzystając z wzoru:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HA}}{c_{\text{soli}}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-18}} = 1,34 \cdot 10^{-9}$$

i stąd pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg 1,34 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 9 - 0,13 = 8,87$$

pH uzyskamy również podstawiając bezpośrednio do wzoru:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{soli}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} (-1)$$

$$\text{pH} = 7 + 2,37 - 0,5$$

$$\text{pH} = 8,87$$

4.4. Ćwiczenia rachunkowe

4.4.1. Napisz równania reakcji hydrolizy, oraz oblicz stałą hydrolizy i pH 0,1 molowych wodnych roztworów soli sodu następujących kwasów:

a) mrówkowego ($K_{\text{HA}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$), $\text{p}K_{\text{HA}} = 3,75$

b) cyjanowodorowego ($K_{\text{HA}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$), $\text{p}K_{\text{HA}} = 9,14$

c) azotowego (III) ($K_{\text{HA}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$), $\text{p}K_{\text{HA}} = 3,4$

4.4.2. Obliczyć stężenie jonów wodorowych i pH w 0,2 mol/l roztworach wodnych Na_2CO_3 i NaHCO_3 ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,4 \cdot 10^{-11}$). Na podstawie uzyskanego wyniku wyjaśnij, które sole obojętne czy kwaśne dwuprotonowych słabych kwasów posiadają bardziej zasadowy odczyn.

4.4.3. Obliczyć jak zmienia się pH roztworów chlorku amonu o następujących stężeniach: a) 0,001 mol/l b) 0,002 mol/l c) 0,0004 mol/l. Stała dysocjacji $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$K = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Założyć całkowitą dysocjację soli.

4.4.4. Oblicz stężenie jonów wodorowych i pH w roztworze buforowym zawierającym 0,1 mola amoniaku i 0,1 mola chlorku amonu w 1l roztworu. Wartość stałej amoniaku $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Napisz równania reakcji zachodzące w tym roztworze i oblicz zmianę pH po dodaniu: a) 0,01 mola HCl i b) 0,01 mola NaOH.

Uwaga: $K_{BH^+} = \frac{K_w}{K_B}$; stężenie słabego kwasu równe jest stężeniu chlorku amonu,

a sprzężonej zasady równe jest stężeniu roztworu amoniaku.

4.4.5. Który roztwór wykazuje największą kwasowość:

- a) 0,01 mol/l kwas octowy, b) 0,01 mol/l octan sodu,
- c) mieszanina zawierająca 0,01 mola kwasu octowego i 0,01 mola octanu sodu w 1 l roztworu ? Stała dysocjacji kwasu octowego : $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Obliczenia uzupełniające

4.4.6. Obliczyć stężenie jonów wodorowych i pH w 0,1 mol/l roztworach wodnych CH_3COONH_4 i NH_4CN . Podaj i uzasadnij odczyn w roztworach tych soli.

($K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$)

4.4.7. Napisz dwa etapy reakcji protolitycznych jonu siarczanowego(IV) w 0,25 mol/l roztworze wodnym siarczanu(IV) sodu. Oblicz dla obu etapów reakcji stałą i stopień hydrolizy ($K_1 = 1,58 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$). Stopień hydrolizy oblicz w procentach i porównaj otrzymany wynik w obu etapach reakcji.

4.4.8. Obliczyć stężenie jonów wodorowych i pH w roztworze buforowym zawierającym w 200 ml 0,04 g kwasu octowego i 0,04 g octanu potasu.

4.4.9. Ile gramów octanu sodu należy dodać do 1 litra 0,1 mol/l roztworu kwasu octowego, aby otrzymać roztwór buforowy o pH = 5,00 ? Stała dysocjacji kwasu octowego $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Założyć całkowitą dysocjację octanu sodu.

4.4.10. Obliczyć stężenie jonów wodorowych i pH w 0,01 mol/l roztworze HCOOH oraz po dodaniu 0,02 mola HCOONa ($K_{HA} = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Objętość roztworu wynosi 1 litr.

4.5. Pytania kontrolne

1. Które jony obecne w roztworach wodnych soli ulegają reakcjom protolitycznym?
2. Jak przebiega reakcja protolityczna słabych anionowych zasad (hydroliza anionowa) a jak słabych kationowych kwasów (hydroliza kationowa)?
3. Jakie wielkości charakteryzują reakcje protolityczne (hydrolizy) zachodzące w roztworach wodnych soli.
4. Wymień czynniki (zgodnie z prawem działania mas) sprzyjające lub cofające proces hydrolizy.

5. Jak możemy obliczyć stężenie jonów wodorowych i pH roztworów soli i od czego ono zależy?
6. Co nazywamy roztworem buforowym? Co to jest pojemność buforowa?
7. Jaką postać ma równanie Hendersona-Hasselbacha i od czego zależy pH roztworu buforowego?
8. Wymień kilka roztworów buforowych. Które z nich występują we krwi człowieka?
9. Omów działanie roztworu buforowego na przykładzie buforu octanowego i buforu wodorowęglanowego. Napisz odpowiednie równania reakcji.

4.6. Literatura

- 4.6.1. Szmal Z.S, Lipiec T., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, Wyd. VII., 1997 r., str. 73-85.
- 4.6.2. Hulanicki A., Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, PWN, wyd. III, 1992 r., str. 117-179.
- 4.6.3. Harper H.A., Rodwell V.W., Mayes P.A. i współautorzy, Zarys chemii fizjologicznej, PZWL, 1983 r., str. 316-322.
- 4.6.4. Śliwa A. (praca zbiorowa), Obliczenia chemiczne, PWN, wyd. II, 1987 r., str. 240-261.
- 4.6.5. Miller F.M., Chemistry, structure and dynamic, 1984 r., Mc Graw-Hill; Book Company, str. 374-376.

Ćwiczenie nr 5

5. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

- 5.1. Podstawy teoretyczne
 - 5.1.1. Roztwór nasycony. Rozpuszczalność
 - 5.1.2. Stała rozpuszczalności
 - 5.1.3. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu
 - 5.1.3.1. Wpływ jonów obcych (efekt solny)
 - 5.1.3.2. Wpływ wspólnego jonu
 - 5.1.4. Określenie rozpuszczalności na podstawie stałej rozpuszczalności
 - 5.1.5. Amid kwasu tiooctowego (AKT)
 - 5.1.6. Wpływ pH roztworu siarkowodoru na stężenie jonów siarczkowych
 - 5.1.7. Selektywne wytrącanie siarczków metali
- 5.2. Ćwiczenia
 - 5.2.1. Wytrącanie frakcjonowane
 - 5.2.2. Całkowite usunięcie jonu z roztworu na zasadzie różnic wartości stałych rozpuszczalności dwóch osadów
 - 5.2.3. Wpływ stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność soli słabych kwasów
 - 5.2.4. Wpływ stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych (pH roztworu) na wytrącanie osadów siarczków kationów metali
 - 5.2.6. Otrzymywanie soli trudno rozpuszczalnej z innej soli również trudno rozpuszczalnej
- 5.3. Obliczenia
- 5.4. Ćwiczenia rachunkowe
- 5.5. Pytania kontrolne
- 5.6. Literatura

5.1. Podstawy teoretyczne

5.1.1. Roztwór nasycony. Rozpuszczalność

Wszystkie substancje określone jako nierozpuszczalne odznaczają się zawsze pewną, minimalną rozpuszczalnością. Roztwór, w którym już więcej danej substancji nie może się rozpuścić, nazywa się **roztworem nasyconym** w danej temperaturze, a stężenie roztworu nasyconego odpowiada rozpuszczalności danej substancji w stosowanym rozpuszczalniku.

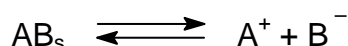
Rozpuszczalność danej substancji równa jest jej stężeniu w roztworze nasyconym w danej temperaturze. **Rozpuszczalność** jest to analityczne stężenie substancji w roztworze nasyconym w określonych warunkach ciśnienia, temperatury i składu roztworu. Im substancja jest trudniej rozpuszczalna, tym jej ilości potrzebne do osiągnięcia przez roztwór stanu nasycenia są mniejsze.

W przypadku soli trudno rozpuszczalnej, mimo osiągnięcia stanu nasycenia, stężenie soli w roztworze jest bardzo małe i przyjmuje się, że ta część soli, która uległa rozpuszczeniu jest praktycznie zdysocjowana na jony, a ich aktywność równa się stężeniu.

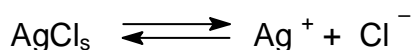
5.1.2. Stała rozpuszczalności

W roztworze nasyconym istnieje między osadem i jonami, które z niego powstają, stan równowagi dynamicznej - odbywa się jednoczesny proces rozpuszczania osadu, w wyniku którego powstające jony uwalniane są do roztworu i proces odwrotny - wytrącanie osadu.

Ogólną reakcję procesu można zapisać w sposób następujący:



gdzie AB_s oznacza substancję stałą (osad) będącą w równowadze z roztworem. Na przykład, jeżeli stały chlorek srebra, który jest związkiem trudno rozpuszczalnym jest w równowadze z nasyconym roztworem chlorku srebra, to reakcję dysocjacji przedstawia równanie:



Na skutek rozpuszczenia stałego $AgCl$ do roztworu uwalniane są jony Ag^+ i Cl^- a dla reakcji równowagi można, zgodnie z prawem działania mas, napisać stałą równowagi:

$$K_{s,AgCl} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]_s}$$

W roztworze nasyconym ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy osadem (AgCl) i jonami (Ag⁺ i Cl⁻). Stężenie AgCl jest stałe i wyrażenie na stałą równowagi można przedstawić następująco:

$$K_{s,AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = K_s$$

Rozpuszczalność AgCl w 25°C wynosi $1,31 \cdot 10^{-5}$ mol/l, zatem:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l i można obliczyć } K_s$$

$$K_{s,AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = (1,31 \cdot 10^{-5})(1,31 \cdot 10^{-5}) = 1,72 \cdot 10^{-10}$$

Wyrażenie $K_{s,AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$ nosi nazwę **stałej rozpuszczalności**.

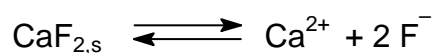
W roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego związku iloczyn stężeń jonów, na które związek ten dysocjuje jest w danej temperaturze wielkością stałą zwaną stałą rozpuszczalności (K_s). Dawniej stałą rozpuszczalności określano mianem iloczynu rozpuszczalności (Ir).

$$K_{s,AB} = [A][B] = \text{const.}$$

Jest to iloczyn stężeń jonów w nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnego związku wyrażony odpowiednio do zachodzącej dysocjacji. Ma on wartość stałą w danej temperaturze i stanowi charakterystyczną wartość dla danego związku.

Kiedy w roztworze znajduje się kilka rodzajów jonów mogących tworzyć trudno rozpuszczalne osady z wprowadzonym odczynnikiem strącającym, wówczas strącają się one w kolejności począwszy od najtrudniej rozpuszczalnego. Gdyby więc w roztworze znajdowały się np. chlorek potasu KCl i jodek potasu KI, a do roztworu wlewalibyśmy roztwór soli ołowiu(II) np. Pb(NO₃)₂, wówczas strącałby się w pierwszej kolejności PbI₂ jako trudniej rozpuszczalny, a dopiero po wyczerpaniu jonów I⁻ (do wartości minimalnej wynikającej z K_s) - osad PbCl₂.

Gdy substancja trudno rozpuszczalna dysocjuje w roztworze na więcej niż dwa jony, jak np. difluorek wapnia (CaF₂), wtedy wyrażenie przyjmuje postać:



$$K_{s,CaF_2} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

$$K_{s,AB} = [A^+] [B^-] = \text{const.}$$

$$K_{s,AgCl} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$K_{s,AB_2} = [A^{2+}] [B^-]^2 = \text{const.}$$

$$K_{s,PbCl_2} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2$$

$$K_{s,AB_3} = [A^{3+}] [B^-]^3 = \text{const.}$$

$$K_{s,Al(OH)_3} = [Al^{3+}] [OH^-]^3$$

gdzie: $[A^+]$ i $[B^-]$ są to stężenia jonów w roztworze wyrażone w mol/l.

W ogólnym przypadku, stała rozpuszczalności związku $A_m B_n$ wyraża się wzorem:

$$K_{s,A_mB_n} = [A]^m [B]^n = \text{const.}$$

5.1.3. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu

5.1.3.1. Wpływ jonów obcych (efekt solny)

W rzeczywistości należy rozpatrywać **termodynamiczną stałą rozpuszczalności**, różniącą się od wyżej podanego mnożnikami, odpowiadającymi współczynnikom aktywności:

$$K_{s,AB} = [A^+] [B^-] \cdot f_{A^+} \cdot f_{B^-} = \text{const.}$$

W praktyce podczas obliczania stałych rozpuszczalności substancji trudno rozpuszczalnej mamy do czynienia z roztworami o małej mocy jonowej, kiedy współczynniki aktywności są bliskie jedności, wobec czego można stosować wzory uproszczone. Jeżeli jednak stężenie obcych soli w roztworze jest większe, współczynniki aktywności są znacznie mniejsze od jedności i należy je uwzględnić. Zmniejszenie współczynników aktywności, powoduje wzrost stężenia jonów A^+ i B^- w roztworze. Zatem zwiększenie mocy jonowej powoduje wzrost rozpuszczalności. Współczynniki aktywności są tym mniejsze, im większa jest moc jonowa roztworu. Moc jonowa zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia jonów w roztworze, a zatem **w obecności soli obcych (nie mających wspólnych jonów z osadem) następuje wzrost rozpuszczalności osadu**. Jest to tzw. **efekt solny**.

5.1.3.2. Wpływ wspólnego jonu

Zmianę rozpuszczalności związku można spowodować również przez odpowiednią zmianę stężenia jednego z jonów w roztworze, pozostającym w równowadze z osadem. Jest to tzw. **wpływ wspólnego jonu**. Jeżeli zwiększy się stężenie jednego z jonów w roztworze, to aby K_s zachowało wartość stałą musi się odpowiednio zmniejszyć stężenie drugiego z jonów. Na przykład dla $BaSO_4$:

$$K_{s, \text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.}$$

Jeżeli zwiększymy w nasyconym roztworze siarczanu (VI) baru stężenie jonów SO_4^{2-} (np. przez dodanie H_2SO_4 lub Na_2SO_4), to musi ulec zmniejszeniu stężenie jonów baru, czyli rozpuszczalność siarczanu baru ulegnie zmniejszeniu.

Efektom dodatku wspólnego jonu jest zatem zmniejszenie rozpuszczalności osadu. Jony wspólne wprowadzone do roztworów nasyconych powodują zmniejszenie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych osadów.

Siarczan(VI) baru jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie i w rozcieńczonych kwasach. Ponieważ nie przepuszcza promieni rentgenowskich, jest stosowany jako środek cieniujący podczas radiologicznej kontroli przewodu pokarmowego. Z przewodu pokarmowego nie wchłania się. Podany doustnie w postaci zawiesiny (1 g siarczanu baru w 1 ml) pokrywa równomierną warstwą błonę śluzową przewodu pokarmowego, co daje możliwość dokładnej jej oceny. Jest stosowany do diagnostycznych badań rentgenologicznych przewodu pokarmowego: przełyku, żołądka, jelita cienkiego i jelita grubego.

5.1.4. Określenie rozpuszczalności na podstawie stałej rozpuszczalności

Na podstawie wartości stałych rozpuszczalności można obliczyć rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych, co ma zasadnicze znaczenie w wielu dziedzinach chemii. Znajomość wartości K_s pozwala także określić warunki strącania osadów.

Gdy wytrącamy osad trudno rozpuszczalny, złożony z kationów A^+ i anionów B^- , stężenia jonów A^+ i B^- w roztworze nasyconym muszą spełniać równanie:

$K_{s, \text{AB}} = [\text{A}^+][\text{B}^-]$, a po przekroczeniu wartości K_s wytrąci się osad.

Jeżeli iloczyn ze stężeń jonów mających utworzyć osad jest mniejszy od stałej rozpuszczalności danego związku, wówczas osad nie wytrąca się (tzn. roztwór jest nienasycony). Jeżeli wartość tego iloczynu stężeń jonów soli trudno rozpuszczalnej jest wyższa niż K_s , dany związek wydzieli się z roztworu w postaci osadu. **Im mniejszą wartość ma stała rozpuszczalności danego związku, tym trudniej rozpuszczalny jest ten związek.** Jeżeli np. K_s pewnego związku jest rzędu 10^{-18} a drugiego 10^{-5} , to pierwszy z nich jest trudniej rozpuszczalny. Wystarczy bowiem znacznie mniejsze stężenie jego jonów, aby wartość K_s została przekroczona i wytrącił się osad.

Jednakże, porównywanie rozpuszczalności związków na podstawie wartości ich stałych rozpuszczalności ma sens tylko wtedy, gdy ich wzory ogólne są takie same np. typu MX: CaSO₄, BaSO₄, PbSO₄ lub typu M₂X: Ag₂CO₃, Ag₂CrO₄ czy typu MX₂: CaF₂, BaF₂ lub typu M₃X₂: Ca₃(PO₄)₂, Ba₃(PO₄)₂, Pb₃(PO₄)₂ itd. dla których iloczyny jonowe mają jednakową postać, a więc gdy w równaniach dysocjacji porównywalnych związków występują takie same liczby jonów. Wyjaśnia to następujący przykład: znane są stałe rozpuszczalności dwóch trudno rozpuszczalnych związków: siarczanu(VI) ołowiu(II) PbSO₄ i jodku ołowiu(II) PbI₂. Ich K_s mają wartości:

$$K_{s, \text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{s, \text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 8,7 \cdot 10^{-9}$$

Jednostką miary stałej rozpuszczalności jest (mol/l)ⁿ, gdzie n oznacza liczbę jonów na które dysocjuje związek. Dla wymienionych związków PbSO₄ i PbI₂ jednostki są następujące: mol²/l² i mol³/l³. Dla uproszczenia nie podajemy jednostek.

Przez porównanie wyżej podanych wartości wydaje się, że rozpuszczalność PbI₂ jest mniejsza, ponieważ jego K_s jest mniejszy. Aby to sprawdzić należy obliczyć jaka jest rzeczywista rozpuszczalność obu związków. W tym celu należy obliczyć rozpuszczalność Pb²⁺ w mol/l:

$$K_{s, \text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-8}$$

stąd:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{1 \cdot 10^{-8}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

ponieważ 1 jon Pb²⁺ jest w 1 molu PbSO₄, więc odpowiada to rozpuszczalności 1 · 10⁻⁴ mol/l PbSO₄.

Obliczenie rozpuszczalności:

$$K_{s, \text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 7,5 \cdot 10^{-9}$$

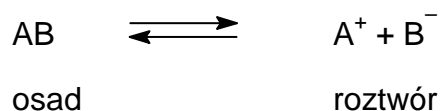
a więc

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{7,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

czyli rozpuszczalność PbI₂ wynosi 1,23 · 10⁻³ mol/l.

Okazuje się, że rozpuszczalność PbI₂ jest większa niż PbSO₄ - odwrotnie niż wartość jego iloczynu rozpuszczalności. Aby dobrze zrozumieć podany przykład, najlepiej rozważyć go w sposób ogólny.

Dla osadów typu AB (np. AgCl, BaSO₄) mamy:



Oznaczając przez S stężenie mol/l roztworu mamy:

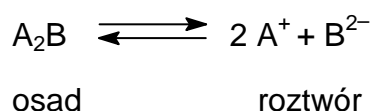
$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = S, \text{ więc:}$$

$$K_{s,AB} = [\text{A}^+][\text{B}^-],$$

czyli: $K_{s,AB} = (S)^2$

Obliczona rozpuszczalność (stężenie jonu) $S = \sqrt{K_{s,AB}}$ mol/l

Dla osadów typu A_2B (np.: Ag_2CrO_4 , Ag_2S) mamy:



Oznaczając analogicznie przez S stężenie mol/l roztworu, otrzymujemy:

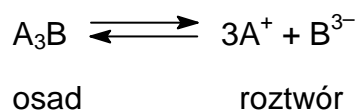
$$[\text{A}^+] = 2S; [\text{B}^{2-}] = S,$$

ponieważ $K_{s,A_2B} = [\text{A}^+]^2 [\text{B}^{2-}]$ stąd:

$$K_{s,A_2B} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

Rozpuszczalność $S = \sqrt[3]{\frac{K_{s,A_2B}}{4}}$ mol/l

Dla osadów typu A_3B (np. Ag_3PO_4)



$$[\text{A}^+] = 3S; [\text{B}^{3-}] = S$$

stąd:

$$K_{s,A_3B} = (3S)^3 S = 27S^4$$

$$K_{s,A_3B} = 27S^4$$

Rozpuszczalność $S = \sqrt[4]{\frac{K_{s,A_3B}}{27}}$ mol/l

Stąd wniosek, że **stałe rozpuszczalności jako miara rozpuszczalności mogą być porównywane wyłącznie w przypadku soli tego samego typu.**

b) wartości liczbowej iloczynu rozpuszczalności danego siarczku.

Warunkiem wytrącania się osadów siarczków metali jest przekroczenie wartości stałej rozpuszczalności danego związku, a więc przekroczenie wartości iloczynu stężeń kationu metalu i anionu siarczkowego. Im większa jest wartość stałej rozpuszczalności danego siarczku, tym większe stężenie jonów siarczkowych jest potrzebne do strącenia siarczku z roztworu.

5.1.7. Selektywne wytrącanie siarczków metali

Zmiana pH roztworu umożliwia selektywne wytrącanie siarczków metali. Stężenie jonów siarczkowych reguluje się przez odpowiedni dobór stężenia jonów wodorowych.

Dodanie mocnego kwasu (np. H_2SO_4) do roztworu cofa dysocjację kwasu siarkowodorowego, zmniejszając stężenie jonów S^{2-} w roztworze. Dodanie do roztworu zasady (np. amoniaku) powoduje zwiększenie stężenia jonów siarczkowych. Wraz ze wzrostem pH rośnie stężenie jonów S^{2-} . W ten sposób można uzyskać optymalne stężenie jonów siarczkowych, niezbędne do strącenia z roztworu określonego, trudno rozpuszczalnego siarczku albo całej grupy analitycznej siarczków (III i IV grupa analityczna kationów).

1. Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} (grupa III kationów).

Kationy te występują w postaci siarczków przy niskim pH. Siarczki tych kationów charakteryzują się bardzo małą rozpuszczalnością ($K_s = 10^{-28}$ do 10^{-50}) i dlatego wytrącają się przy niskim stężeniu jonów S^{2-} , które uzyskuje się w środowisku kwaśnym.

2. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} (grupa IV kationów).

Siarczki tych kationów są łatwiej rozpuszczalne ($K_s = 10^{-16}$ do 10^{-22}) aniżeli siarczki kationów grupy III. Aby nastąpiło wytrącanie siarczków tych kationów konieczne jest wyższe stężenie S^{2-} .

Po wytrąceniu grupy III kationów, zwiększa się stężenie jonów siarczkowych przez wzrost pH roztworu, który powoduje przesunięcie równowagi dysocjacji kwasu siarkowodorowego.

5.2. Ćwiczenia

5.2.1. Wytrącanie frakcjonowane

Doświadczenie a/ próba jakościowa

Do pierwszej probówki wlać 2 krople 0,5 mol/l roztworu NaCl i 5 kropli 0,1 mol/l roztworu AgNO₃.

Do drugiej probówki wlać 2 krople 0,5 mol/l roztworu KI i 5 kropli 0,1 mol/l roztworu AgNO₃. Napisać równania reakcji cząsteczkowo i jonowo. Zanotować barwy osadów.

Doświadczenie b/

Do probówki wlać 4 krople 0,5 mol/l roztworu NaCl i 4 krople 0,5 mol/l roztworu KI i 10 kropli 0,1 mol/l roztworu AgNO₃. Wymieszać zawartość probówki i zanotować barwę osadu. Następnie osad odwirować, pobrać (pipetką) ciecz znad osadu, wlać do następnej probówki i dodać 10 kropli 0,1 mol/l roztworu AgNO₃. Wymieszać i odwirować. Ciecz przelać do probówki i tak powtarzać aż osad w probówce będzie całkiem biały.

Obserwacje:

Odpowiedzieć na pytanie: osad którego związku wytrąci się najpierw, a którego później? Odpowiedź uzasadnić w oparciu o wartości stałych rozpuszczalności podanych w tabeli 5.1.

Wniosek:

Doświadczenie c/

Do probówki wlać równe ilości 0,5 mol/l roztworów KCl i K_2CrO_4 . Wymieszać, starannie wstrząsając. Następnie dodawać po kilka kropeł 0,1 mol/l roztworu $AgNO_3$, wstrząsając po każdej porcji i obserwując wygląd osadu w miejscu zetknięcia z dodawanym odczynnikiem. Przerwać dodawanie $AgNO_3$ wówczas, kiedy na powierzchni tworzy się większa ilość czekoladowego osadu, ale po wstrząśnięciu probówką zanika. Osad odwirować i określić jego barwę. Do przesącza dodawać kroplami $AgNO_3$ aż do całkowitego strącenia ciemnego osadu. Osad odwirować. Porównać barwy osadów. Wyjaśnić na czym polega kolejność strącania się osadów. Napisać równania reakcji strącania każdego z nich (jonowo).

5.2.2. Całkowite usunięcie jonu z roztworu na zasadzie różnic wartości stałych rozpuszczalności dwóch osadów

Doświadczenie a/

Do probówki wlać 5 kropli 0,5 mol/l roztworu $Pb(NO_3)_2$ i 5 kropli 0,5 mol/l roztworu NaCl. Wytrącony osad odwirować i sprawdzić całkowitą wytrącenia. W tym celu do klarownego roztworu nad osadem dodać jeszcze kilka kropli 0,5 mol/l roztworu NaCl. Następnie pobrać kilka kropli roztworu z nad osadu i dodać 5 kropli 0,5 mol/l roztworu KI.

Obserwacje:

Zanotować barwy i nazwy wytrąconych w postaci osadów związków.

Napisać cząsteczkowe i jonowe równania reakcji powstawania osadów.

Wniosek:

Wyjaśnij dlaczego z nasyconego roztworu chlorku ołowiu(II) wytrąca się osad jodku ołowiu(II) po dodaniu roztworu KI. Odpowiedź uzasadnić w oparciu o wartości K_s podanych w tabeli 5.1.

5.2.3. Wpływ stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność soli słabych kwasów

W dwóch probówkach wytrącić jednakowe ilości osadu szczawianu wapnia CaC_2O_4 wprowadzając do każdej po 10 kropeł 0,5 mol/l roztworu CaCl_2 i 0,5 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Do pierwszej probówki dodać ok. 2 ml rozcieńczonego HCl. Do drugiej probówki ok. 2 ml rozcieńczonego CH_3COOH .

Obserwacje:

Wniosek:

Wyjaśnić różnice w rozpuszczalności CaC_2O_4 wiedząc, że oba kwasy różnią się mocą. Napisz wyrażenie dla $K_{s,\text{CaC}_2\text{O}_4}$. Jaki jest wpływ stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność soli słabych kwasów?

5.2.4. Wpływ stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych (pH roztworu) na wytrącanie osadów siarczków kationów metali

Doświadczenie a/

Do trzech probówek wlać po 1 ml 0,5 mol/l roztworu CuSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 .

Następnie dodać do roztworów 2 krople rozcieńczonego H_2SO_4 , sprawdzić odczyn przy pomocy „papierka lakmusowego” lub „papierka uniwersalnego”, dodać do każdej probówki 1 ml 0,5 mol/l roztworu AKT i ogrzewać w temp. wrzenia łaźni przez 15 min.

Obserwacje:

Zanotować w której probówce wytrącił się osad i barwę osadu.

Do probówek, w których osad nie wytrącił się, dodać kilka kropli roztworu octanu sodu (CH_3COONa). Zanotować w której probówce wytrącił się osad i barwę osadu.

Do ostatniej probówki (bez osadu) dodać kilka kropli 3 mol/l $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do odczynu zasadowego. Zanotować barwę wytrąconego osadu.

W oparciu o wzór na stałą dysocjacji kwasu siarkowodorowego należy odpowiedzieć, jaki jest wpływ stężenia jonów wodorowych a jaki wodorotlenkowych na przesunięcie równowagi dysocjacji kwasu siarkowodorowego.

W oparciu o wartości stałych rozpuszczalności poszczególnych związków należy odpowiedzieć jaki jest wpływ stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych na wytrącanie osadów siarczków.

5.2.5. Otrzymywanie soli trudno rozpuszczalnej z innej soli również trudno rozpuszczalnej

W dwóch probówkach wytrącić osad PbSO_4 (przez dodanie do kilku kropel roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ rozcieńczonego roztworu H_2SO_4). Osad odwirować, ciecz znad osadu wylać. Do pierwszej probówki dodać 1 ml roztworu AKT i kilka kropli $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ogrzać. Do drugiej probówki wlać 1 ml roztworu K_2CrO_4 .

Obserwacje:

Zanotować barwy osadów.

Należy napisać równania reakcji zachodzące w probówkach.

Osad w probówce, do której dodano roztwór K_2CrO_4 , odwirować, ciecz znad osadu wylać. Do osadu dodać kilka kropli roztworu AKT i ogrzać.

Obserwacje:

Zanotować zmiany barwy osadu.

Należy napisać równanie zachodzącej reakcji.

Na podstawie obserwacji należy odpowiedzieć jaki związek powstał po dodaniu AKT i czy wartość stałej rozpuszczalności powstałego związku (jaki to związek) jest mniejsza czy większa od wartości K_s PbCrO_4 .

Tabela 5.1. Rozpuszczalność (S) i stałe rozpuszczalności (K_s) niektórych związków trudno rozpuszczalnych (w temperaturze 25°C)

Związek	S		K_s
	mol/l	g/l	
AgCl	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$
AgI	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
AgCN	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-12}$
(CH ₃ COO) ₂ Ag	$6,6 \cdot 10^{-2}$	11,0	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ S	$3,5 \cdot 10^{-17}$	$8,7 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
AgOH	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,4	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbI ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
PbS	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$7,9 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-23}$
PbSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
PbCrO ₄	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CuS	$9,2 \cdot 10^{-23}$	$8,8 \cdot 10^{-21}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$
Cd(OH) ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
CdS	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$8,6 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CaC ₂ O ₄	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$7,8 \cdot 10^{-3}$	2,0	$6,2 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
BaCO ₃	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$
MnS	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$

5.3. Obliczenia

Zagadnienia rachunkowe, związane z wytrącaniem osadów, można podzielić na kilka grup. Są to mianowicie:

5.3.1. Obliczenia wskazujące na możliwość powstawania osadów.

Często stosuje się wartości stałych rozpuszczalności dla obliczania niezbędnych ilości substancji potrzebnej do strącenia osadu lub przy przewidywaniu czy w danych warunkach stężeń, temperatury i pH powstanie osad.

5.3.1.1. Czy powstanie osad CaSO_4 , jeżeli zmieszamy 1000 ml 0,01 mol/l CaCl_2 z 1000 ml 0,01 mol/l Na_2SO_4 ?

$$K_{s,\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

Po zmieszaniu roztworów stężenia molowe zmniejszają się dwukrotnie i będą wynosić:
 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l .

Zatem iloczyn stężeń jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} w roztworze wynosi: $(5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Ponieważ stała rozpuszczalności siarczanu(VI) wapnia wynosi: $6,2 \cdot 10^{-5}$, a więc stężenia jonów w roztworze są zbyt małe, aby przekroczyć wartość K_s i CaSO_4 nie będzie się strącać.

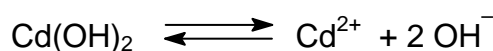
5.3.1.2. Czy wytrąci się osad wodorotlenku kadmu z 0,010 mol/l roztworu CdCl_2 przy pH 9,0 ?

Znając pH roztworu, które wynosi 9,0 można obliczyć pOH i stężenie jonów wodorotlenowych:

$$\text{pOH} = 14,0 - 9,0 = 5,0$$

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Równowaga reakcji przedstawiona jest następująco:



natomiast wyrażenie na stałą rozpuszczalności

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-14} \text{ (z tabeli 5.1.)}$$

Iloczyn stężeń jonów w badanym roztworze:

$$[\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (1,0 \cdot 10^{-2}) (1,0 \cdot 10^{-5})^2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

jest większy niż wartość K_s i dlatego $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wytrąci się przy pH 9,00.

5.3.2. Obliczanie stałej rozpuszczalności ze stężenia roztworu nasyconego.

W celu obliczenia stałej rozpuszczalności jakiegokolwiek trudno rozpuszczalnego związku należy uprzednio wyznaczyć jego rozpuszczalność w danej temperaturze.

5.3.2.1 Obliczyć stałą rozpuszczalności chlorku srebra wiedząc, że roztwór w temperaturze 25°C zawiera $1,8 \cdot 10^{-3}$ g AgCl w 1000 ml roztworu.

Należy obliczyć stężenie molowe takiego roztworu.

Masa molowa AgCl wynosi 143,3 g/mol zatem stężenie molowe będzie równe

$$\frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{143,3} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Każda cząsteczka AgCl dysocjuje na jeden jon Ag^+ i jeden jon Cl^- , stężenia jonów będą takie same jak stężenie AgCl.

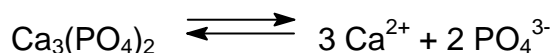
Zatem:

$$K_{s,\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

5.3.3. Obliczenia rozpuszczalności związku z podanej wartości stałej rozpuszczalności.

5.3.3.1. Wartość stałej rozpuszczalności $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wynosi $1,2 \cdot 10^{-14}$ (w temp. 20°C).

Obliczyć rozpuszczalność tej substancji w g/l oraz stężenie każdego z jonów w g/l w roztworze nasyconym. Fosforan(V) wapnia dysocjuje wg równania:



Z każdego mola $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ powstają w dysocjacji 3 mole Ca^{2+} i 2 mole PO_4^{3-} .

Rozpuszczalność $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wynosi S, zatem:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = S; [\text{Ca}^{2+}] = 3S; [\text{PO}_4^{3-}] = 2S$$

Wstawiając wartości te do wyrażenia na stałą rozpuszczalności, otrzymuje się:

$$K_{s,\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$$

stąd:

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{108}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Rozpuszczalność związku w danej temperaturze określa jego stężenie w roztworze nasyconym. Zatem rozpuszczalność $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wynosi:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

oraz stężenia jego jonów:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4} = 19,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4} = 12,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

W przeliczeniu na gramy otrzymuje się następujące wartości stężeń w roztworze nasyconym fosforanu wapnia .

$$M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 310 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot 310 = 0,2 \text{ g/l}$$

$$M_{\text{Ca}^{2+}} = 40 \text{ g/mol to } [\text{Ca}^{2+}] = 19,2 \cdot 10^{-4} \cdot 40 = 0,077 \text{ g/l}$$

$$M_{\text{PO}_4^{3-}} = 95 \text{ g/mol to } [\text{PO}_4^{3-}] = 12,8 \cdot 10^{-4} \cdot 95 = 0,122 \text{ g/l}$$

5.4. Ćwiczenia rachunkowe

5.4.1. Należy odpowiedzieć w oparciu o podane wartości stałych rozpuszczalności

$$K_{\text{s,CaSO}_4} = 6,2 \cdot 10^{-5}; K_{\text{s,CaC}_2\text{O}_4} = 2,57 \cdot 10^{-9} \text{ czy:}$$

a) wytrąci się osad szczawianu wapnia CaC_2O_4 z nasyconego roztworu CaSO_4 , przez dodanie roztworu szczawianu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

b) wytrąci się osad siarczanu(VI) wapnia z nasyconego roztworu szczawianu wapnia CaC_2O_4 przez dodanie roztworu siarczanu(VI) amonu?

5.4.2. Czy wytrąci się osad po zmieszaniu 500 ml 0,01 mol/l roztworu SrCl_2 i 1500 ml 0,0004 mol/l roztworu H_2SO_4 ? $K_{\text{s,SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$

5.4.3. Zmieszano równe objętości 0,03 mol/l roztworu BaCl_2 i 0,005 mol/l roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Czy powstanie osad BaC_2O_4 , jeżeli stała rozpuszczalności tej soli wynosi $K_{\text{s}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$?

5.4.4. Czy wytrąci się osad PbCl_2 , po zmieszaniu równych objętości 0,2 mol/l roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i 1 mol/l NaCl ?

5.4.5. Czy powstanie osad po zmieszaniu:

a) 100 ml 0,01 mol/l CuCl_2 i 100 ml 0,4 mol/l NaOH ? ($K_{\text{s,Cu}(\text{OH})_2} = 5,6 \cdot 10^{-20}$)

b) 25 ml $2 \cdot 10^2$ mol/l CaCl_2 i 25 ml $4,0 \cdot 10^2$ mol/l Na_2SO_4 ?

c) 10 ml $1 \cdot 10^2$ mol/l $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i 10 ml $2 \cdot 10^2$ mol/l NaF ? ($K_{\text{s,BaF}_2} = 1,7 \cdot 10^{-6}$)

- 5.4.6. Rozpuszczalność węglanu wapnia równa się $1,22 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Obliczyć stężenie jonów Ca^{2+} i CO_3^{2-} oraz wartość stałej rozpuszczalności.
- 5.4.7. Rozpuszczalność AgBrO_3 wynosi $7,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Obliczyć K_s dla AgBrO_3
- 5.4.8. W 100 ml wody rozpuszcza się $3 \cdot 10^{-7}$ g AgI. Obliczyć stężenia jonów Ag^+ wyrażone w mol/l oraz wartość K_s .
- 5.4.9. pH nasyconego roztworu Mn(OH)_2 wynosi 9,83. Obliczyć wartość K_s dla Mn(OH)_2 .
- 5.4.10. Stała rozpuszczalności AgBr równa się $4 \cdot 10^{-13}$. Obliczyć w jakiej ilości wody rozpuści się 1 g tej soli.
- 5.4.11. Obliczyć rozpuszczalność NiCO_3 (w molach na litr i gramach na litr), gdy K_s tego związku równa się $1,35 \cdot 10^{-7}$.
- 5.4.12. Obliczyć stężenie jonów Pb^{2+} i Cl^- w nasyconym roztworze chlorku ołowiu(II).

Obliczenia uzupełniające

- 5.4.13. Czy wytrąci się osad Cd(OH)_2 z 0,020 mol/l roztworu w CdCl_2 , 0,010 mol/l w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 0,25 mol/l NH_4Cl ?
- 5.4.14. Obliczyć stałą rozpuszczalności chromianu(VII) srebra wiedząc, że w temp. 25° roztwór nasycony tej soli zawiera $4,3 \cdot 10^{-2}$ g, Ag_2CrO_4 w 1000 ml.
- 5.4.15. Rozpuszczalność MgF_2 wynosi $2,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Obliczyć K_s dla MgF_2
- 5.4.16. W nasyconym roztworze chromianu(VII) talu, Tl_2CrO_4 , stężenie jonu Tl^+ wynosi $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Obliczyć wartość K_s dla Tl_2CrO_4 .
- 5.4.17. Roztwór 0,01 mol/l $\text{Mn(NO}_3)_2$ zakwaszono do $\text{pH} = 3$ i nasycono H_2S .
Czy wytrąci się osad MnS ?

5.5. Pytania kontrolne

1. Podać definicję rozpuszczalności.
2. Co to jest stała rozpuszczalności ?
3. W jaki sposób można wyprowadzić wyrażenie na K_s ?
4. Jakie praktyczne znaczenie ma stała rozpuszczalności ?
5. W jakich warunkach można porównywać rozpuszczalności związków na podstawie wielkości ich stałych rozpuszczalności ?
6. Na czym polega frakcjonowane strącanie ? Podać przykłady.

7. Dlaczego trudno rozpuszczalny związek może stać się łatwiej rozpuszczalny w obecności dużych stężeń innych jonów, nie reagujących z nim bezpośrednio?
8. Jak wytłumaczyć wpływ wspólnego jonu na wytrącanie z roztworów związków ?
9. Czy można na podstawie wartości stałych rozpuszczalności porównać rozpuszczalność CaCO_3 i $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?
10. Określić zależność pomiędzy równowagą reakcji dysocjacji H_2S i rozpuszczalnością siarczków III i IV grupy analitycznej ?

5.6. Literatura

- 5.6.1. Szmal Z.S, Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. VII, PZWL, 1997 r.
- 5.6.2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, 1999 r.
- 5.6.3. Penkala T., *Podstawy chemii ogólnej*, PWN, 1982 r.
- 5.6.4. Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. IV, PWN, 1999 r.
- 5.6.5. Sienko J., Plane R. A., *Chemia, podstawy i własności*, WNT, 1980 r.
- 5.6.6. Pajdowski L., *Chemia ogólna*, PWN, 1982 r.
- 5.6.7. Miller M., *Chemistry, structure and dynamics*, McGraw - Hill Book Company, 1984 r.
- 5.6.8. *Słownik chemii analitycznej*, WNT, 1984 r.
- 5.6.9. *Leki współczesnej terapii*, Wyd. Fund. Büchnera, 2001 r.

Ćwiczenie nr 6

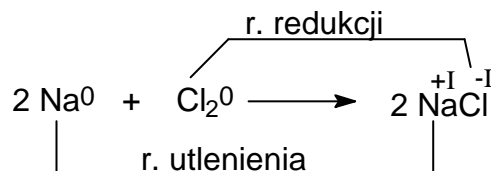
6. PRZENOSZENIE ELEKTRONÓW, REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

- 6.1. Podstawy teoretyczne.
 - 6.1.1. Samorzutne reakcje utleniania i redukcji
 - 6.1.2. Ogniw i ich potencjały
 - 6.1.2.1 Potencjał normalny półogniw
 - 6.1.3. Szereg napięciowy (elektrochemiczny) metali
 - 6.1.4. Reakcje metali z kwasami i zasadami
 - 6.1.5. Szereg utleniająco-redukcyjny
 - 6.1.6. Wpływ czynników na przebieg reakcji utleniania i redukcji
 - 6.1.7. Wpływ środowiska reakcji na zmianę stanu równowagi chemicznej
 - 6.1.8. Równoważnik elektrochemiczny (mol elektrochemiczny) w reakcjach utleniania i redukcji
 - 6.1.9. Biologiczne aspekty procesów utleniania i redukcji
 - 6.1.10. Proces elektrolizy - wymuszone reakcje utleniania i redukcji
- 6.2. Ćwiczenia
 - 6.2.1. Reaktywność metali wobec kwasów i zasad
 - 6.2.2. Zdolności utleniające a stopień utlenienia pierwiastka
 - 6.2.3. Reaktywność niemetalu
 - 6.2.4. Wpływ pH na odwracalność reakcji utleniania i redukcji
 - 6.2.5. Wpływ pH na przebieg reakcji utleniania i redukcji
- 6.3. Obliczenia
- 6.4. Pytania kontrolne
- 6.5. Ćwiczenia rachunkowe
- 6.6. Literatura

6.1. Podstawy teoretyczne

6.1.1. Samorzutne reakcje utlenienia i redukcji

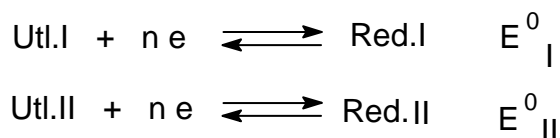
Reakcję chemiczną zalicza się do procesu redoks, jeżeli towarzyszy jej zmiana stopnia utlenienia pierwiastków przy przejściu substratów w produkty.



W tej reakcji sód podwyższa swój stopień utlenienia oddając elektrony, ulega zatem utlenieniu jest więc reduktorem, natomiast chlor obniża swój stopień utlenienia pobierając elektrony ulega redukcji, a więc jest w tej reakcji utleniaczem. **Reakcje utlenienia i redukcji są zatem procesami przeniesienia elektronów między reagentami.**

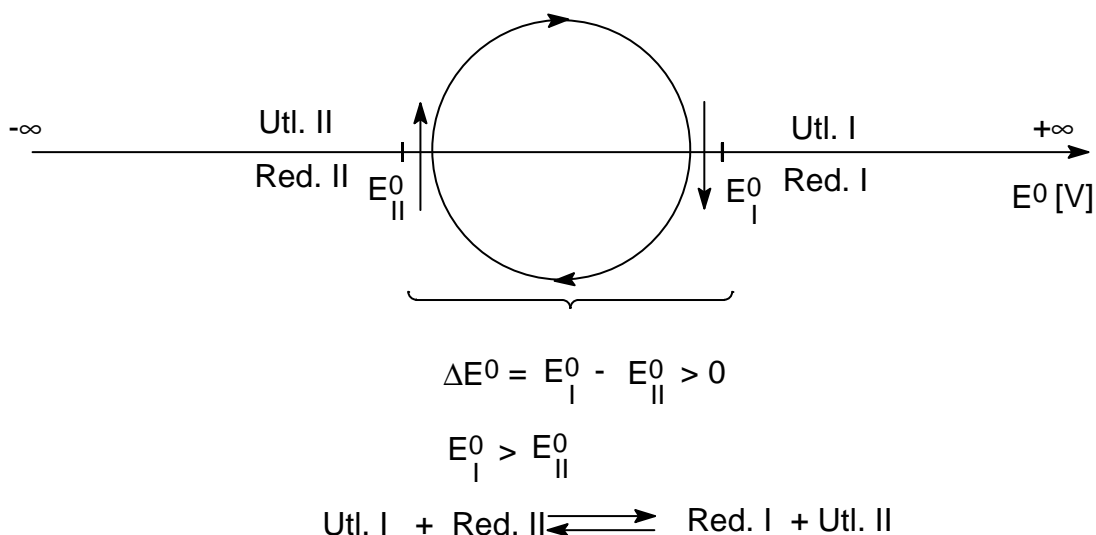
Każdy reagent (atom, jon) posiada naturalną tendencję do pobierania lub oddawania elektronów scharakteryzowaną przez tzw. **bezwzględny potencjał oksydacyjno-redukcyjny**. Im wyższa jest wartość tego potencjału tym reagent chętniej pobiera elektrony (redukuje się) - jest silniejszym utleniaczem, a powstający z niego produkt jest słabszym reduktorem.

Reakcję utleniania i redukcji można potraktować jako przeniesienie elektronów między dwiema parami sprzężonych z sobą form utleniacz-reduktor, gdzie tendencję do przeniesienia elektronów dla każdej pary określa odpowiednia wartość **potencjału oksydacyjno-redukcyjnego** E . Nie możemy obliczyć ani zmierzyć wartości bezwzględnej tego potencjału, możemy natomiast zmierzyć względną wartość dla danego układu (półogniwa) tzw. **potencjał normalny** E^0 , czyli tendencję do przenoszenia elektronów określoną przez wartość potencjału normalnego E^0 .



gdzie: Utl. – utleniacz, Red. - reduktor

Gdy naniesiemy wartości potencjałów normalnych na oś liczbową reguła „śruby prawoskrętnej” pokaże kierunek samorzutnej reakcji chemicznej:



Rys. 6.1. Kierunek samorzutnych reakcji utlenienia i redukcji.

Uważa się, że jeżeli różnica potencjałów standardowych reagentów $\Delta E^0 \geq 0,3 \text{ V}$ to reakcja chemiczna jest reakcją nieodwracalną; natomiast dla $\Delta E^0 < 0,3 \text{ V}$ proces utleniania może być odwracalny.

6.1.2. Ogniwa i ich potencjały

6.1.2.1. Potencjał normalny półogniw

Półogniwem odniesienia względem którego mierzone są potencjały innych półogniw jest półogniwo wodorowe (normalna elektroda wodorowa-NEW). Jest to półogniwo zbudowane z blaszki platynowej pokrytej kryształkami platyny tzw. czernią platynową umieszczonej w roztworze o stężeniu jonów wodorowych 1 mol/l (a dokładniej o aktywności 1) obmywanej gazowym wodorem o ciśnieniu 1013,16 hPa. Przyjmuje się, że potencjał tego półogniwa jest równy 0,00 V niezależnie od temperatury.

Jeżeli badane półogniwo pracujące w warunkach normalnych połączymy z półogniwem wodorowym (utworzymy ogniwo) to półogniwo to przyjmie określony potencjał - nazwany **potencjałem normalnym** E^0 . Wartość tego potencjału może przyjąć wielkość od $-\infty$ do $+\infty$ w zależności czy badane półogniwo spełniać będzie rolę anody (elektrody ujemnej) - zachodzić będzie w nim reakcja utleniania, czy katody (elektrody dodatniej) - zachodzić będzie reakcja redukcji.

Zmierzono i uszeregowano w ten sposób wartości potencjałów normalnych dla wszystkich znanych reakcji utleniania i redukcji.

6.1.3. Szereg napięciowy (elektrochemiczny) metali

Uszeregowane wg rosnącej wartości potencjałów normalnych E^0 metale tworzą tzw. szereg napięciowy (elektrochemiczny) metali (Tabela 6.1). Każdy metal ma określoną zdolność do przechodzenia w stan jonowy (utleniania się). Zdolność tę określa wartość potencjału normalnego E^0 im jest ona niższa tym łatwiej metal utlenia się. Ze względu na wartość potencjału E^0 metale podzielono na: **metale nieszlachetne ($E^0 < 0$)** tj. takie których dążność do przejścia w kationy jest duża, łatwo utleniają się i są silnymi reduktorami i **metale szlachetne ($E^0 > 0$)** których dążność do przechodzenia w obojętne atomy (redukcja) jest większa niż dążność do istnienia w stanie jonowym. Im wyższa wartość potencjału E^0 tym metal bardziej szlachetny. Z tego powodu w przyrodzie niektóre metale np. srebro, złoto i platyna występują jako pierwiastki na zerowym stopniu utlenienia a metale nieszlachetne np. sód, glin i żelazo wyłącznie w postaci związków chemicznych (odpowiednie minerały).

Na podstawie wartości potencjału normalnego E^0 można stwierdzić, że metal mniej szlachetny będzie wypierał bardziej szlachetny z roztworu jego soli co pozwala przewidzieć kierunek samorzutnej reakcji utleniania i redukcji.

6.1.4. Reakcje metali z kwasami i zasadami

Wodór zajmuje szczególne miejsce w szeregu elektrochemicznym metali. Podobnie jak dla pary metali można określić ich różną aktywność, tak można ustalić aktywność metalu wobec wodoru.

Metale nieszlachetne reagują z kwasami beztlenowymi z wydzieleniem wodoru (wypierają wodór z roztworu kwasu).

Większość metali nieszlachetnych w reakcji z kwasami tlenowymi zachowuje się analogicznie wypierając wodór ale niektóre reagują nietypowo z tlenowymi kwasami utleniającymi. Glin nie reaguje ze stężonym kwasem azotowym (V) ulegając pasywacji, ze stężonym kwasem siarkowym(VI) daje odpowiednią sól i tlenek siarki(IV). W reakcji z rozcieńczonym kwasem azotowym(V) tworzy sól i tlenek azotu(IV) a w reakcji z rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI) wydziela się wodór. Magnez z rozcieńczonym kwasem azotowym(V) daje sól i tlenek azotu(I), cynk redukuje kwas do jonu amonowego. Produkty reakcji zależą nie tylko stężenia kwasu od lecz również od temperatury.

Ołów nie reaguje z kwasami z powodu pasywacji.

Metale szlachetne nie reagują z kwasami beztlenowymi. Reagują z tlenowymi kwasami utleniającymi, z wydzieleniem tlenu odpowiedniego niemetalu, utleniaczem jest wówczas nie kation wodorowy lecz anion kwasu utleniającego.

Metale amfoteryczne reagują także z wodnymi roztworami mocnych wodorotlenków wydzielając wodór. Potencjał normalny półogniwa wodorowego przy pH 14 wynosi $E^0 = -0,82 \text{ V}$.

6.1.5. Szereg utleniająco-redukujący

Analogicznie do szeregu elektrochemicznego metali można utworzyć szereg oksydacyjno-redukcyjny utleniaczy i reduktorów wg rosnących wartości potencjałów normalnych. Podobnie jak w szeregu elektrochemicznym metali reagent o bardziej ujemnym potencjale normalnym może zredukować substancję o wyższym potencjale. Znajomość wartości potencjałów normalnych E^0 pozwoli na określenie przebiegu samorzutnych reakcji utleniania i redukcji.

6.1.6. Wpływ czynników na przebieg reakcji utleniania i redukcji

Jeżeli różnica potencjałów normalnych ΔE^0 między reagentami jest poniżej wartości $+0,3 \text{ V}$ to reakcja jest najczęściej odwracalną, między reagentami ustala się stan równowagi chemicznej. Zgodnie z regułą przekory Le Chateliera-Browna (ćwiczenie nr 2) można zmienić ten stan równowagi zmieniając np. stężenie reagenta.

6.1.7. Wpływ środowiska reakcji na zmianę stanu równowagi chemicznej

Jednym z głównych czynników wpływających na zmianę stanu równowagi w reakcjach utleniania i redukcji jest pH, szczególnie wtedy gdy reakcje zachodzą w środowisku wodnym. Przyczyną jest zmiana potencjału redoks danego układu w zależności od stężenia jonów wodorowych.

6.1.8. Równoważnik elektrochemiczny (mol elektrochemiczny) w reakcjach utleniania i redukcji

Substrat (utleniacz lub reduktor) w zależności od warunków reakcji (np. środowiska) może tworzyć różne produkty - pobierając lub oddając zmienną ilość elektronów. Równoważnikiem elektrochemicznym nazywamy taką część mola substancji, która

ulega przemianie w czasie wymiany 1 faradaja (96500 C) elektronów. Praktycznie obliczamy mol elektrochemiczny (równoważnik elektrochemiczny) dzieląc masę molową substancji przez ilość wymienionych elektronów (n) w elementarnym równaniu reakcji:

$$R_{el.} = \frac{M}{n}$$

gdzie:

M = masa molowa substancji [g/mol]

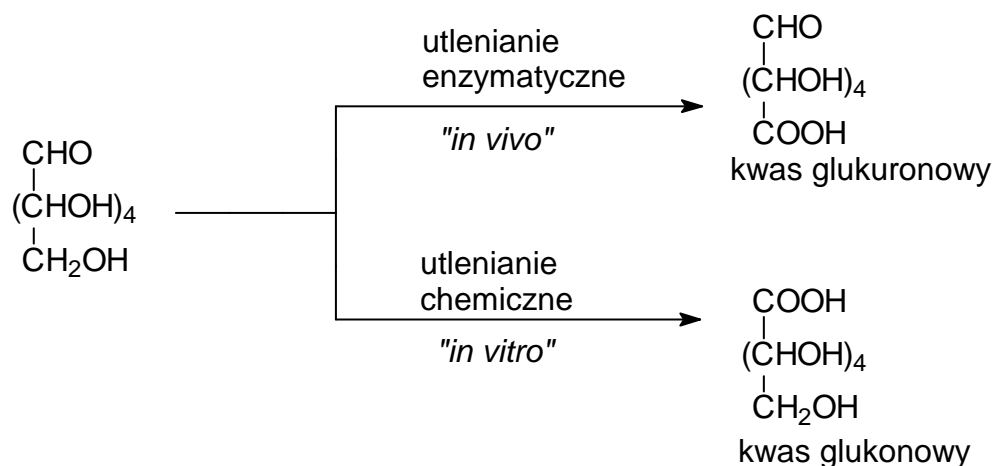
n = ilość wymienionych elektronów

Znajomość mola elektrochemicznego substancji jest szczególnie istotna przy obliczeniach stechiometrycznych w reakcjach utlenienia i redukcji.

6.1.9. Biochemiczne aspekty procesów utleniania i redukcji

O ile procesy utleniania i redukcji związków nieorganicznych są przeważnie jednoetapowe, to utlenianie biologiczne (komórkowe) jest ciągiem reakcji redoks polegających przede wszystkim na transporcie elektronów i kationów wodorowych ze zredukowanych związków na atom tlenu. W trakcie tych reakcji uwalniana jest energia.

Cykl reakcji utleniania i redukcji, które odbywają się w układzie redukcyjno-utleniającym pośredniczących w przenoszeniu protonów i elektronów na tlen nosi nazwę łańcucha oddechowego. Główny proces utleniania biologicznego zachodzi w wewnętrznych błonach mitochondriów i jest katalizowany przez szereg enzymów np. enzymów I-klasy tzw. oksyreduktaz (hydroperoksydazy lub hemoproteiny, peroksydazy i katalazy). Głównym celem szeregu następujących procesów redoks jest wydzielanie energii, która jest wykorzystywana do syntezy ATP (z ang. *adenosine triphosphate* - trifosforan adenozyne). Z ADP (z ang. *adenosine diphosphate* - difosforan adenozyne) i fosforanów nieorganicznych zmagazynowana w ATP energia jest wykorzystywana przez organizmy do podtrzymywania procesów życiowych. Enzymy katalizujące procesy utleniania i redukcji działają selektywnie tzn. utlenieniu ulega jedna z grup funkcyjnych. Glukoza w wyniku biologicznego utleniania enzymatycznego „*in vivo*” tworzy kwas glukuronowy (utlenianie I-rzędowej grupy hydroksylowej do karboksylowej), natomiast w warunkach laboratoryjnych „*in vitro*” utleniona zostaje do kwasu glukonowego (utlenianie grupy aldehydowej do karboksylowej).

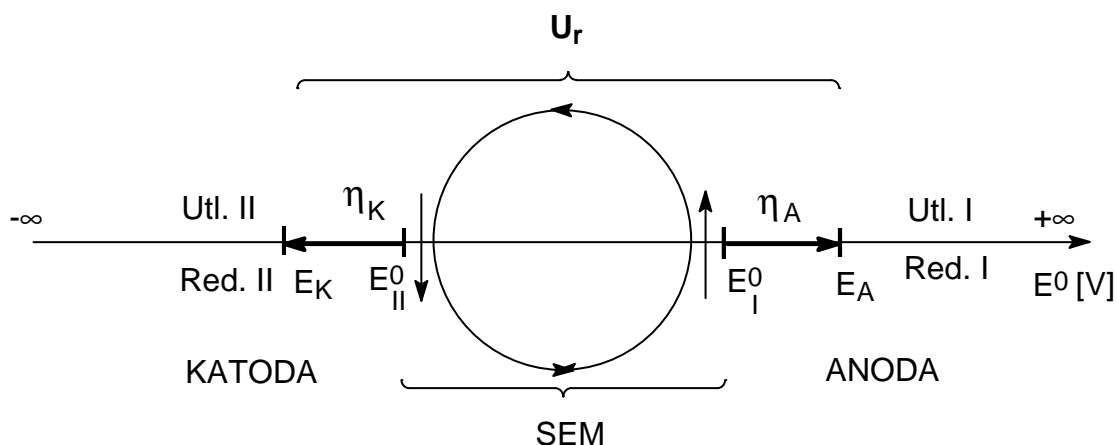


Utlenianie cukrów w tzw. próbach Tollensa i Trommera są reakcjami charakterystycznymi służącymi do identyfikacji aldoz i ketoz.

6.1.10. Proces elektrolizy - wymuszone reakcje utleniania i redukcji

Przewodniki prądu elektrycznego dzielimy na dwie klasy: I-klasa, przewodniki metaliczne, gdzie nośnikami ładunku są elektrony i II-klasy czyli cieczy przewodzące prąd. Aby ciecz przewodziła prąd musi zawierać ruchliwe jony czyli zdysocjowany elektrolit. Elektrolit może zdysocjować pod wpływem temperatury (dysocjacja termiczna) lub pod wpływem polarnego rozpuszczalnika (dysocjacja solwolityczna - pod wpływem wody - dysocjacja hydrolityczna). Umieszczając elektrody w stopionym elektrolicie lub roztworze wodnym i przykładając odpowiednie napięcie prądu stałego powodujemy przepływ prądu i zachodzą wówczas reakcje elektrodowego wydzielania. Na katodzie (o ładunku ujemnym) zachodzi proces redukcji, na anodzie (o ładunku dodatnim) zachodzi proces utleniania.

Elektrolizą nazywamy wymuszone reakcje utleniania i redukcji zachodzące na elektrodach podczas przepływu prądu stałego przez elektrolit. Proces elektrolizy rozpoczyna się przy określonym napięciu między elektrodami. Minimalne napięcie między nimi powodujące przepływ prądu nazywamy **napięciem rozkładowym** U_r . Jest ono zawsze większe niż SEM ogniwa pracującego wg analogicznych reakcji utleniania i redukcji o wartość nadnapięcia (nadpotencjału) - η .



Rys. 6.2. Kierunek wymuszonych reakcji elektrodowych w elektrolizie. Zależność między siłą elektromotoryczną SEM a napięciem rozkładowym U_r .

$$U_r = E_A - E_K = SEM + \eta_A + \eta_K$$

Na całkowitą wartość nadnapięcia η składa się nadnapięcie procesu anodowego η_A , które podwyższa potencjał anody i nadnapięcie procesu katodowego η_K , które obniża potencjał katody:

$$U_r = SEM + \eta$$

lub

$$U_r = SEM + IR$$

gdzie: I - prąd elektrolizy

R - opór elektrolizera

Zjawiska nadnapięcia wydzielania np. wodoru i tlenu powodują, że np. w czasie elektrolizy wodnego roztworu $ZnCl_2$, produktami elektrodowych reakcji jest metal i chlor, a nie jak należałoby oczekiwać wodór i tlen.

6.2. Ćwiczenia

6.2.1. Reaktywność metali wobec kwasów i zasad

Do probówek dodaj po 2 ml 1 mol/l HCl, 1 mol/l HNO₃ lub 12 mol/l NaOH i sproszkowany metal.

Zanotuj wyniki obserwacji: wydzielanie się gazu, roztworzenie się metalu.

6.2.1. Tabela reaktywności metali wobec kwasów i zasad

Nr	Metal	Kwas lub zasada	Obserwacje
1.	Mg	HCl	
2.	Mg	NaOH	
3.	Zn	HCl	
4.	Zn	NaOH *	
5.	Al	HCl	
6.	Al	NaOH *	
7.	Cu	HCl	
8.	Cu	HNO ₃	
9.	Fe	HCl	
10.	Fe	NaOH	

* Należy użyć roztworu NaOH o stężeniu 12 mol/l.

Które metale są amfoteryczne?

Uzereguj metale i wodór wg ich malejącej reaktywności

Napisz jonowo równania zachodzących reakcji.

6.2.2. Zdolności utleniające a stopień utlenienia pierwiastka

Próba jakościowa

Do jednej probówki wlej kilka kropel FeCl_3 , a do drugiej kilka kropel FeSO_4 . Następnie do obu probówek dodaj $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

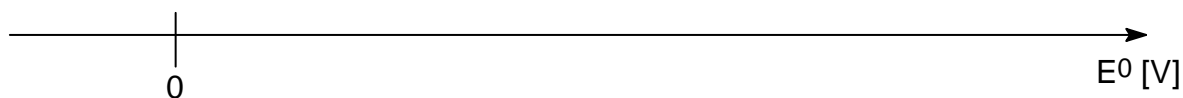
Zanotuj obserwacje.

- Do probówki dodaj ok. 2 ml roztworu FeCl_3 i 2 ml roztworu SnCl_2 . Probówkę ogrzej na łaźni wodnej przez ok. 2 min., a następnie dodaj kilka kropli roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- Do drugiej probówki dodaj ok. 2 ml roztworu FeSO_4 i 2 ml roztworu SnCl_4 . Probówkę ogrzej na łaźni wodnej przez ok. 2 min. i dodaj kilka kropli roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

W której probówce powstaje niebieski osad?

W oparciu o wynik próby jakościowej wyjaśnij na którym stopniu utlenienia wykryłeś jon żelaza?

Napisz równania zachodzących reakcji. Na osi potencjałów normalnych zaznacz wartości $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ i $E^0 \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ i samorzutny przebieg reakcji. Który z jonów: Fe^{3+} czy Sn^{4+} jest silniejszym utleniaczem?



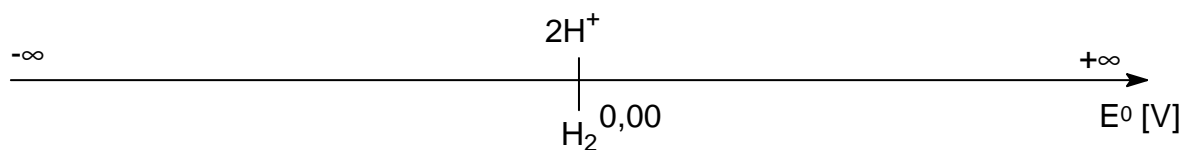
6.2.3. Reaktywność niemetali

Do czterech probówek dodaj po ok. 0,5 ml chloroformu (CHCl_3), 2-3 krople 1 mol/l H_2SO_4 i roztwory Cl_2 (aq.), Br_2 (aq.) i I_2 (aq.) zgodnie z tabelą. Wyrzuś zawartość probówek i obserwuj zabarwienie warstwy chloroformowej (dolna warstwa). Następnie dodaj po ok. 1 ml roztworu KI i KBr wg tabeli, wyrzuś zawartość probówek i obserwuj barwę warstwy chloroformowej.

6.2.3. Tabela względnej reaktywności niemetali

Nr	Skład roztworu	Barwa chloroformu	Dodane roztwory	Barwa chloroformu
1	2-3 kr. H_2SO_4 + 1 ml Cl_2 (aq.)		1 ml KBr	
2	2-3 kr. H_2SO_4 + 1 ml Cl_2 (aq.)		1 ml KI	
3	2-3 kr. H_2SO_4 + 1 ml Br_2 (aq.)		1 ml KI	
4	2-3 kr. H_2SO_4 + 1 ml I_2 (aq.)		1 ml KBr	

Na osi potencjałów E^0 zaznacz odpowiednie wartości $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$, $E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}$, $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ oraz samorzutny przebieg reakcji redoks.



Napisz równania zachodzących reakcji.

Uzereguj fluorowce wg malejacej reaktywnosci chemicznej:

6.2.4. Wplyw pH na odwracalnosc reakcji utleniania i redukcji

Do probowki dodaj ok. 3 ml roztworu I_2 w wodzie, a nastepnie kilka kropli roztworu skrobi. Pojawiajace sie ciemnogradowe zabarwienie pochodzi od jodu zaadsorbowanego na skrobi. Nastepnie dodawaj kroplami (mieszajac) roztwor NaOH az do odbarwienia sie roztworu (unikaj dodawania nadmiaru NaOH). Za pomocą papierka uniwersalnego okresl pH roztworu. Do tej samej probowki dodaj ostroznie kroplami (mieszajac) roztwor kwasu siarkowego, az do pojawienia sie ponownie gradowego zabarwienia - okresl papierkiem uniwersalnym pH roztworu. W jakim srodowisku obecny jest w mieszaninie reakcyjnej jod?

Napisz rownanie reakcji utleniania i redukcji i wyrazenie na stala rownowagi chemicznej tej reakcji. Co jest czynnikiem wplywajacym za zmianę stanu rownowagi tej reakcji?

6.2.5. Wpływ pH na przebieg reakcji utlenienia i redukcji

Przygotuj trzy probówki z roztworami zgodnie z podaną tabelą. Do każdej dodaj kroplami, wstrząsając, roztwór NaNO_2 aż do zmiany barwy roztworów w probówkach (unikaj dodawania nadmiaru reagenta). Zanotuj ilość kropli dodanego roztworu NaNO_2 .

6.2.5. Tabela obserwacji

Nr	Roztwory	Zmiany barwy roztworów
1	1 ml KMnO_4 + 3-5 kr. H_2SO_4 + NaNO_2	
2	1 ml KMnO_4 + NaNO_2	
3	1 ml KMnO_4 + 3-5 kr. NaOH + NaNO_2	

Napisz jonowo równania zachodzących reakcji.

Tabela 6.1. Szereg elektrochemiczny (napięciowy) metali

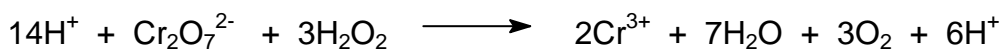
Półogniwo	E^0 (V)	Półogniwo	E^0 (V)	Półogniwo	E^0 (V)
Li/Li ⁺	- 3,01	Zn/Zn ²⁺	- 0,76	H₂/2H⁺	0,00
K/K ⁺	- 2,92	Cr/Cr ³⁺	- 0,71	Bi/Bi ³⁺	+ 0,20
Ba/Ba ²⁺	- 2,92	Fe/Fe ²⁺	- 0,44	Sb/Sb ³⁺	+ 0,20
Sr/Sr ²⁺	- 2,89	Cd/Cd ²⁺	- 0,40	As/As ³⁺	+ 0,30
Ca/Ca ²⁺	- 2,84	Co/Co ²⁺	- 0,28	Cu/Cu ²⁺	+ 0,34
Na/Na ⁺	- 2,71	Ni/Ni ²⁺	- 0,22	Hg/Hg ₂ ²⁺	+ 0,79
Mg/Mg ²⁺	- 2,38	Sn/Sn ²⁺	- 0,14	Ag/Ag ⁺	+ 0,80
Al/Al ³⁺	- 1,66	Pb/Pb ²⁺	- 0,13	Pt/Pt ²⁺	+ 1,20
Mn/Mn ²⁺	- 1,05	Fe/Fe ³⁺	- 0,04	Au/Au ³⁺	+ 1,42

Tabela 6.2. Wartości potencjałów normalnych niektórych układów redoks.

Układ redoks	E^0 (V)	Układ redoks	E^0 (V)
S/S ²⁻	- 0,51	IO ₃ ⁻ / I ⁻	+ 1,09
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	- 0,41	IO ₃ ⁻ / I ₂	+ 1,20
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+ 0,15	MnO ₂ /Mn ²⁺	+ 1,23
O ₂ /OH ⁻	+ 0,41	O ₂ /H ₂ O	+ 1,23
I ₂ /2I ⁻	+ 0,54	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	+ 1,33
AsO ₄ ³⁻ /AsO ₃ ³⁻	+ 0,56	Cl ₂ /2Cl ⁻	+ 1,36
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+ 0,77	ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	+ 1,45
ClO ⁻ /Cl ⁻	+ 0,89	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+ 1,51
NO ₃ ⁻ /NO	+ 0,96	Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺	+ 1,69
Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	+ 0,91	MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	+ 1,69
NO ₂ ⁻ /NO	+ 1,00	H ₂ O ₂ /H ₂ O	+ 1,77
Br ₂ /2Br ⁻	+1,07	F ₂ /2F ⁻	+ 2,85

6.3. Obliczenia

6.3.1. Ile l gazowego tlenu wydzielili się w czasie reakcji 10 g $K_2Cr_2O_7$ z nadmiarem H_2O_2 ?



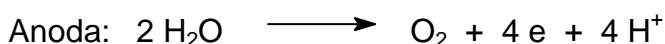
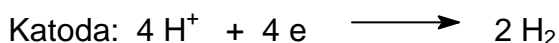
Z równania reakcji wynika, że w reakcji 1 mola (294 g) $K_2Cr_2O_7$ z H_2O_2 wydzielili się 67,2 l gazowego tlenu.

zatem $294 \text{ g } K_2Cr_2O_7 - 3 \times 22,4 \text{ l } O_2$

$10 \text{ g } K_2Cr_2O_7 - x$

$x = 2,29 \text{ l } O_2$

6.3.2. Przeprowadzono elektrolizę wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) na elektrodach platynowych. Stwierdzono, że na katodzie wydzielilo się 5 g wodoru. Ile litrów gazu wydzielilo się na anodzie?



Z równań reakcji elektrodowych wynika, że w czasie elektrolizy wody wydzielaniu się na katodzie 2 moli H_2 (4 g) odpowiada 1 mol (22,4 l) gazowego O_2 .

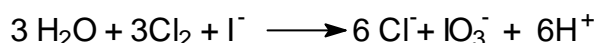
$4 \text{ g } H_2 - 22,4 \text{ l } O_2$

$5 \text{ g } H_2 - x$

$x = 28 \text{ l}$

Na anodzie wydzielilo się 28 l gazowego tlenu.

6.3.1 Jaką objętość gazowego chloru należy zużyć do utlenienia 0.2 mola jodku potasu do jodanu(V) potasu.



Z równania reakcji wynika, że do utlenienia 1 mola KI potrzeba 67,2 l gazowego Cl_2 , zatem do utlenienia 0,2 mola KI potrzeba proporcjonalnie pięć razy mniej chloru czyli 13,44 l.

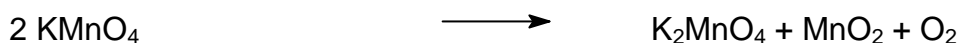
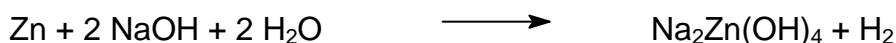
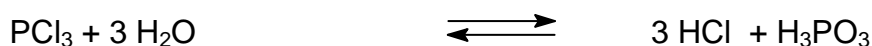
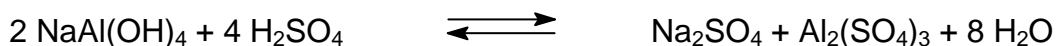
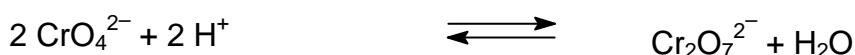
6.4. Ćwiczenia rachunkowe

6.4.1. Do 300 ml 36% HCl o $d = 1,16 \text{ g/ml}$ dodano 10 g $KMnO_4$. Jaką objętość w warunkach normalnych zajmie wydzielający się gaz ?

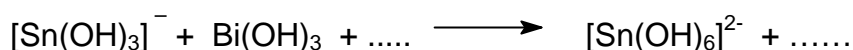
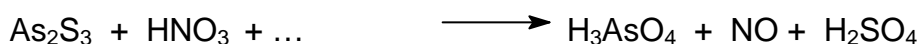
6.4.2. Do 500 ml 0,5 mol/l roztworu CuCl_2 dodano 10 g metalicznego Zn. Oblicz ilość wydzielonej Cu i stężenie wszystkich jonów w roztworze.

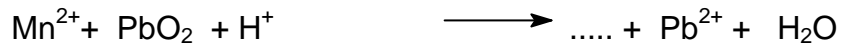
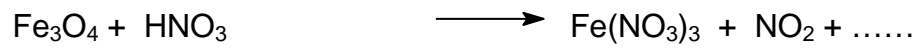
6.5. Pytania kontrolne

- 6.5.1. Jakie reakcje nazywamy reakcjami utlenienia i redukcji?
 6.5.2. Co to jest potencjał utleniająco-redukujący?
 6.5.3. Co to jest potencjał normalny ?
 6.5.4. Co to jest szereg elektrochemiczny metali?
 6.5.5. Co jest czynnikiem decydującym o kierunku samorzutnych reakcji redoks?
 6.5.6. Jakie czynniki decydują o zmianie stanu równowagi chemicznej w odwracalnych reakcjach redoks?
 6.5.7. Co to jest elektroliza?
 6.5.8. Co to jest napięcie rozkładowe?
 6.5.9. Jakie czynniki mają wpływ na wartość napięcia rozkładowego?
 6.5.10. Które z przedstawionych poniżej reakcji są procesami utlenienia i redukcji ?

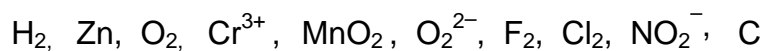


6.5.11. Napisz w sposób jonowy i cząsteczkowy następujące równania reakcji. Wskaż utleniacz i reduktor.





6.5.12. Który z podanych niżej reagentów może pełnić rolę utleniacza, reduktora lub amfotera reakcji redoks?

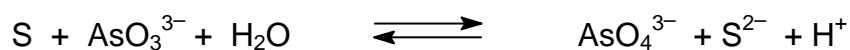
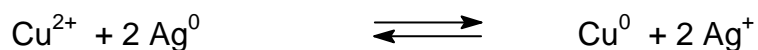
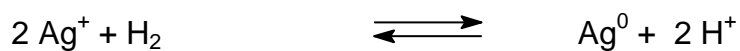


Utleniacze:

Reduktory:

Amfotery:

6.5.13. Na podstawie wartości potencjałów normalnych E^0 oksydacyjno-redukcyjnych zaznacz samorzutny przebieg reakcji redoks. Napisz równania reakcji.



6.6. Literatura

- 6.6.1. Kortüm G., Elektrochemia, PWN, W-wa, 1987 r.
- 6.6.2. Bielański A., Chemia ogólna i nieorganiczna, Wyd. IV, PWN, W-wa, 1999 r.
- 6.6.3. Pauling L. Chemia ogólna, PWN, W-wa, 1963 r.
- 6.6.4. Murray R.K., Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W., Biochemia Harpera, Wydawnictwo Lekarskie PZWL 1994 r.

Ćwiczenie nr 7

7. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE

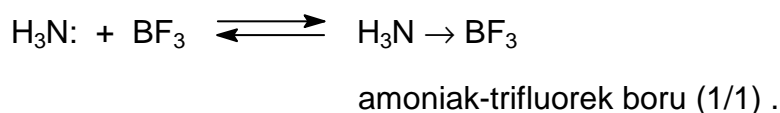
- 7.1. Podstawy teoretyczne
 - 7.1.1. Kompleksy obojętne. Jony kompleksowe. Pisanie wzorów
 - 7.1.2. Centrum koordynacyjne. Atomy koordynujące. Liczba koordynacji
 - 7.1.3. Woda jako ligand - akwakompleksy
 - 7.1.4. Ligandy jednokoordynacyjne
 - 7.1.5. Ligandy wieloordynacyjne. Chelaty
 - 7.1.6. Kompleksy wielordzeniowe
 - 7.1.7. Nomenklatura związków kompleksowych
 - 7.1.8. Izomeria związków kompleksowych
 - 7.1.9. Równowagi jonowe w roztworach kompleksów. Stała trwałości
- 7.2. Ćwiczenia
 - 7.2.1. Ligandy jednokoordynacyjne
 - 7.2.1.1. Woda jako ligand - akwakompleksy
 - 7.2.1.2. Anion wodorotlenowy jako ligand
 - 7.2.1.3. Amoniak jako ligand
 - 7.2.1.4. Porównanie trwałości kompleksów Fe(III) z różnymi ligandami
 - 7.2.1.5. Tworzenie kompleksów kationowych i anionowych
- 7.3. Zadania
- 7.4. Pytania kontrolne
- 7.5. Literatura

7.1. Podstawy teoretyczne

7.1.1. Kompleksy obojętne. Jony kompleksowe. Pisanie wzorów.

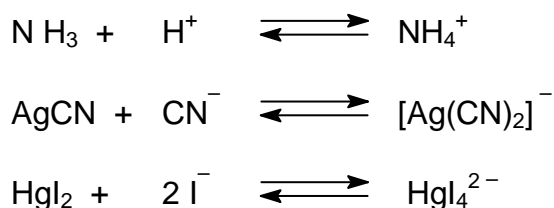
Związkami kompleksowymi (koordynacyjnymi, kompleksami) nazywamy cząsteczki lub jony zawierające **atom (jon) centralny**, powiązany z liczbą cząsteczek lub jonów (zwanymi **ligandami**), przewyższającą klasyczną lub stechiometryczną jego wartościowość.

Kompleksy obojętne, nazywane **adduktami** lub **związkami molekularnymi**, powstają z obojętnych cząsteczek połączonych wiązaniem koordynacyjnym, np.:



Donorem pary elektronowej, a więc zasadą Lewisa, jest w tym przypadku amoniak, natomiast akceptorem pary elektronowej, tj. kwasem Lewisa, jest BF_3 .

Kompleksy mogą też powstawać w wyniku oddziaływania (reakcji) jonów, a więc cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Utworzone **jony kompleksowe** mają ładunek będący sumą algebraiczną ładunków reagujących partnerów, np.:



Atomy lub jony wchodzące w skład danego jonu kompleksowego zamykamy w nawiasie kwadratowym. Ładunek kompleksu umieszczamy poza nawiasem. Jony kompleksowe składające się z niewielu atomów piszemy na ogół bez nawiasu, np.: NH_4^+ , HgI_4^{2-} .

Przy **pisaniu** wzoru jonu kompleksowego zachowujemy zwykle następującą kolejność:

1. atom (jon) centralny,
2. ligandy jonowe,
3. ligandy obojętne,

np.: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$.

7.1.2. Centrum koordynacyjne. Atomy koordynujące. Liczba koordynacji

Każdy kompleks składa się z **centrum koordynacyjnego** (nazywanego również jądrem lub rdzeniem), które stanowi atom lub jon centralny, oraz warstwy **ligandów** (cząsteczek, jonów) bezpośrednio otaczających jon centralny, nazywanej **wewnętrzną sferą koordynacyjną**. Ligandami są atomy, cząsteczki lub jony dysponujące wolną parą elektronową.

Liczba atomów bezpośrednio koordynowanych przez jon centralny nazywana jest **liczbą koordynacji** (koordynacyjną). Atomy te określa się jako atomy **koordynujące** lub **wiążące**. Miejsca koordynacyjne albo pozycje ligandowe są to miejsca dostępne dla ligandu w centrum koordynacyjnym.

W przypadku prostych ligandów, zajmujących jedno miejsce koordynacyjne przy jonie centralnym (np.: Cl^- , CN^- , NH_3), liczba koordynacji jest równa liczbie przyłączonych ligandów, np. w jonie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Jon Ag^+ stanowi **centrum koordynacyjne**, do którego **wiązaniem koordynacyjnym** przyłączone są cząsteczki amoniaku jako **ligandy**. Donorami par elektronowych są atomy azotu, a akceptorem - jon srebra. **Atomami koordynującymi** są atomy azotu. **Liczba koordynacji** wynosi 2.

Liczba koordynacji najczęściej przybiera wartości 4 lub 6, rzadziej 2 lub 3, a bardzo rzadko 8 i 12. Zależy to od wzajemnego stosunku wielkości jonu centralnego i ligandów.

Liczby koordynacji wielu kompleksów można wyjaśnić dążeniem atomu centralnego do uzyskania konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego, kończącego dany okres pierwiastków, czyli do osiągnięcia tzw. **efektywnej liczby atomowej**. Przykładem może być jon kompleksowy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, w którym jon Fe^{2+} (24 elektrony) uzyskuje - dzięki wiązaniu koordynacyjnemu - 6 par elektronowych od jonów CN^- i osiąga efektywną liczbę atomową kryptonu Kr (36 elektronów). Jon Fe^{2+} , będąc akceptorem par elektronowych, jest w tym przypadku kwasem Lewisa, a jon CN^- - jako donor - zasadą Lewisa.

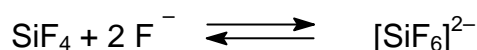
W procesie tworzenia wiązania koordynacyjnego ligandy są donorami par elektronowych a jony metali mogą pełnić rolę ich akceptorów. Kationy metali dysponują

zwykle wolnymi orbitalami *ns* i *np.*, a kationy metali przejściowych mają również niezapełnione orbitale (*n-1*)*d*.

Kompleksy są łatwiej tworzone przez małe jony o dużym ładunku, zawierające puste orbitale o odpowiedniej energii.

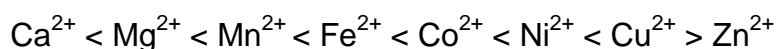
Litowce i berylowce (blok *s*), których jony są duże, nie należą do pierwiastków kompleksotwórczych. Spośród berylowców - jedynie beryl tworzy liczne kompleksy.

Łatwiej powstają kompleksy pierwiastków bloku *p*: borowców i węglowców, z wyjątkiem węgla. Pierwiastek ten bowiem uzyskuje trwałą strukturę gazu szlachetnego już po utworzeniu czterech wiązań kowalencyjnych. Natomiast związki kowalencyjne pozostałych pierwiastków tej grupy, z dalszych okresów, dzięki dostępności orbitali *d*, mogą tworzyć kompleksy np.:



Metale bloku *d* wykazują większą tendencję do tworzenia związków kompleksowych. Sprzyja temu mała objętość atomowa oraz udział orbitali *d* w wiązaniach.

Trwałość kompleksów danego ligandu z metalami dwuwartościowymi (tzw. szereg Irvinga Williama) wzrasta:



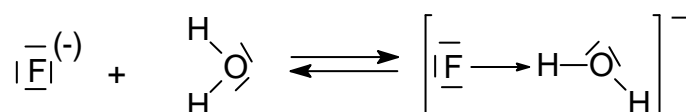
Powodem tego jest zmniejszanie się w szeregu promienia jonowego i wzrost siły wiązania metal-ligand.

Najbardziej kompleksotwórczymi pierwiastkami są: platyna(II) i (IV) oraz kobalt(III).

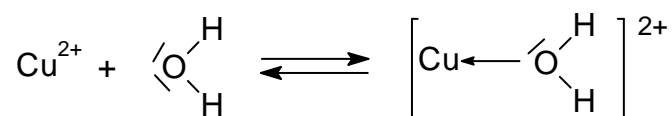
7.1.3. Woda jako ligand - akwakompleksy

Jony w roztworach wodnych są hydratyzowane, przy czym koordynacja cząsteczek wody może następować przez tlen, - jak to ma miejsce w przypadku kationów, bądź przez wodór - w przypadku anionów.

Ulegające hydratacji aniony, np. halogenki, reagują jak zasady Lewisa (donory par elektronowych); cząsteczki wody są w tym przypadku kwasami Lewisa, a więc koordynacja następuje przez wodór:



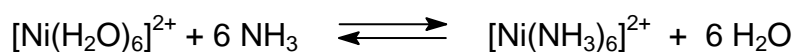
Względem kationów, które ogólnie reagują jako kwasy Lewisa, cząsteczki wody zachowują się jak zasady Lewisa:



Liczba koordynacji w akwakompleksach metali wynosi najczęściej 6 (dla uproszczenia podano wyżej tylko jedną cząsteczkę wody).

Cząsteczki wody - tworząc wewnętrzną sferę koordynacyjną kationów metali - są niezbyt mocno związane i mogą być łatwo wypierane przez inne ligandy.

Np.: po dodaniu amoniaku do roztworu zawierającego sól Ni(II) zachodzi natychmiastowa zmiana barwy roztworu z zielonej, pochodzącej od akwakompleksu Ni(II), na niebieską - od kompleksu jonu Ni^{2+} z amoniakiem:



Kompleksy, które wymieniają ligandy szybko - jak w powyższej reakcji - nazywa się kompleksami **labilnymi**, natomiast kompleksy, wymieniające ligandy powoli - kompleksami **biernymi**.

7.1.4. Ligandy jednokoordynacyjne

Do pospolitych ligandów **jednokoordynacyjnych** (jednokleszczowych, jednofunkcyjnych) należą między innymi: woda, alkohole, fenole, etery (atom wiążący - tlen); amoniak, aminy (atom wiążący - azot); aniony halogenkowe (atom wiążący - fluorowec X^-); anion wodorkowy (H^-), anion cyjankowy ($\text{C}\equiv\text{N}^-$), tlenek węgla ($\text{C}\equiv\text{O}^+$).

Tlenek węgla (CO) tworzy z metalami kompleksy (zwane karbonylkami), w których z reguły atomy centralne uzyskują efektywną liczbę atomową np. w kompleksach: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ lub $\text{Cr}(\text{CO})_6$ atomy centralne uzyskują łączną liczbę elektronów kryptonu (36). Wiązanie w kompleksach można przedstawić wzorem: $\text{M} \leftarrow \text{C}\equiv\text{O}$. Częściowo, oprócz podanego powyżej wiązania występuje tzw. wiązanie zwrotne o wzorze: $\text{M} \rightleftharpoons \text{C}=\text{O}$.

Jony cyjankowe (CN^-) tworzą trwałe kompleksy, szczególnie z metalami bloku *d*. Oprócz wiązania $\text{M} \leftarrow (\text{CN})^-$ może występować, podobnie jak w karbonylkach, donorowe wiązanie zwrotne π .

Do ligandów jednokoordynacyjnych należy również jon tiocyjanianowy (rodankowy) SCN^- i izomeryczny jon izotiocyanianowy NCS^- . Koordynacja z jonem metalu może zachodzić zarówno przez siarkę jak i przez azot.

7.1.5. Ligandy wielokoordynacyjne. Chelaty

Niektóre ligandy, zawierające więcej niż jeden potencjalnie koordynujący atom, mogą zajmować równocześnie kilka miejsc koordynacyjnych. Ligandy takie nazywamy **wielokleszczowymi** (wielokoordynacyjnymi, wielofunkcyjnymi, chelatowymi).

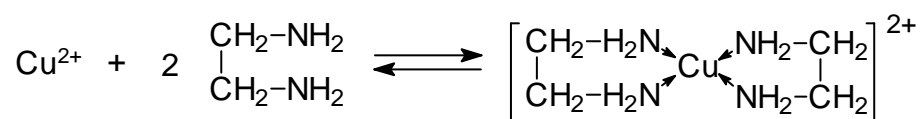
Ligandami **chelatomymi** (z greckiego *ché lé* - kleszcze raka) są zazwyczaj związki organiczne, zawierające w swym składzie ugrupowania: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{NOH}$, $=\text{NH}$ i in., w których atom wodoru może być zastąpiony atomem metalu, lub grupy: $=\text{CO}$, $=\text{CS}$, $-\text{NH}_2$ i in., łączące się wiązaniem koordynacyjnym z kationem metalu.

Powstające **kompleksy chelatywne** (chelaty, związki wewnątrzkompleksowe) mają strukturę pierścieniową (5- lub 6-członową). Trwałość chelatu jest tym większa, im więcej zawiera pierścieni oraz im większą osiąga symetrię.

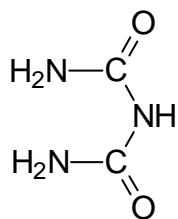
Kompleksy chelatywne wykazują dosyć wysokie stałe trwałości tzn.: w obecności jonu metalu stężenie wolnego ligandu w roztworze jest bardzo małe. Kompleksy metali tworzone przez ligandy chelatywne są zazwyczaj znacznie trwalsze niż ich analogi jedno-koordynacyjne; są z reguły słabo rozpuszczalne w wodzie, a łatwo w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych; nie są elektrolitami; mają charakterystyczne zabarwienie oraz bywają lotne bez rozkładu. Dzięki tym właściwościom mają szerokie zastosowanie i znaczenie. Szczególnie trwałe są chelaty 5-członowe.

Kompleksy chelatywne wykorzystuje się w analizie chemicznej (np.: kompleksy, dimetyloglioksym i in.). Są one często spotykane w przyrodzie (np.: chlorofil, hemoglobina). Znalazły również zastosowanie w medycynie.

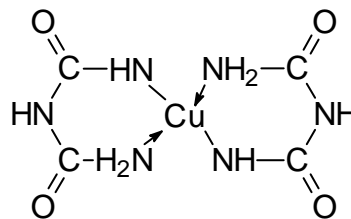
Przykładem ligandu chelatowego może być **etylenodiamina**, w której każdy atom azotu dysponuje wolną parą elektronową:



Do identyfikacji prostych białek zawierających wiązanie peptydowe $-\text{CO}-\text{NH}-$, stosowana jest tzw. **reakcja biuretowa**, polegająca na tworzeniu się w zasadowym środowisku fioletowego, rozpuszczalnego kompleksu chelatowego z jonami Cu^{2+} :

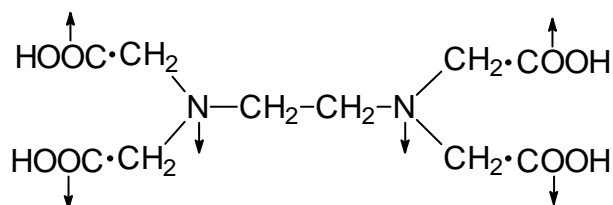


biuret (dimocznik)



kompleks z Cu (II)

Spośród wielu **kompleksonów**, szczególne znaczenie ma jon kwasu etylenodiamino-N,N,N',N'-tetraoctowego (kwasu wersenowego) oznaczanego skrótem EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid):



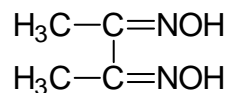
kwas wersenowy (EDTA)

Jest to ligand sześciodonorowy. Może wiązać się z jonem centralnym poprzez dwa atomy azotu i cztery atomy tlenu. Powstaje chelat o pięciu pierścieniami pięcioczłonowych. Z kationami metali dwu-, trój- i czterododatnimi tworzy bardzo trwałe, łatwo rozpuszczalne w wodzie chelaty, przy czym zawsze jedna cząsteczka kompleksonu wiąże jeden kation. Trwałość kompleksu jest tym większa, im większy jest ładunek jonu metalu.

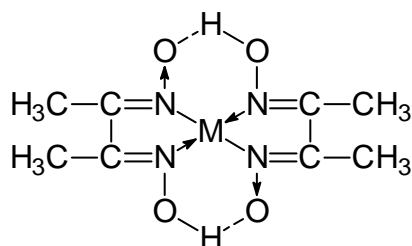
Sól sodowo-wapniowa EDTA jest stosowana w leczeniu i diagnostyce zatruc metalami ciężkimi (Pb, Fe, Cu i in.). Jony wapnia zostają zastępowane jonami metali ciężkich. Powstałe, łatwo rozpuszczalne w wodzie, trwałe chelaty są szybko wydalane z organizmu.

Co roku w Polsce umiera około 300000 osób i prawie co drugi zgon spowodowany jest powikłaniami sercowo-naczyniowymi. Najczęstszym z powikłań jest miażdżyca (arterioskleroza). Nowoczesną i skuteczną metodą leczenia miażdżycy jest terapia chelatowa EDTA, której celem jest usunięcie złogów lipidowo-cholesterolowych z naczyń krwionośnych, metali ciężkich z organizmu oraz utrzymanie równowagi między ilością wolnych rodników a neutralizującym je układem antyoksydacyjnym. Chelatacja odtruwa cały organizm oczyszczając go z toksyn oraz obniża poziom wolnych rodników poprawiając tym samym funkcjonowanie komórek.

Przykładem odczynnika organicznego, dającego z jonami wielu metali kompleksy chelatowe, może być - wprowadzony przez Czugaiewa (1905r.) jako jeden z pierwszych odczynników organicznych do analizy związków nieorganicznych - **dimetyloglioksym** (diacetylodioksym).



Związek ten tworzy z kationami wielu metali np.: Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) barwne, często trudno rozpuszczalne kompleksy chelatowe.



Szczególne znaczenie ma reakcja dimetyloglioksymu z jonami Ni(II), w wyniku której powstaje w środowisku słabo zasadowym (amoniakalnym) czerwony trudno rozpuszczalny kompleks.

Szereg innych mono- i dioksymów o analogicznym ugrupowaniu atomów w cząsteczce reaguje z jonami metali tworząc związki chelatowe.

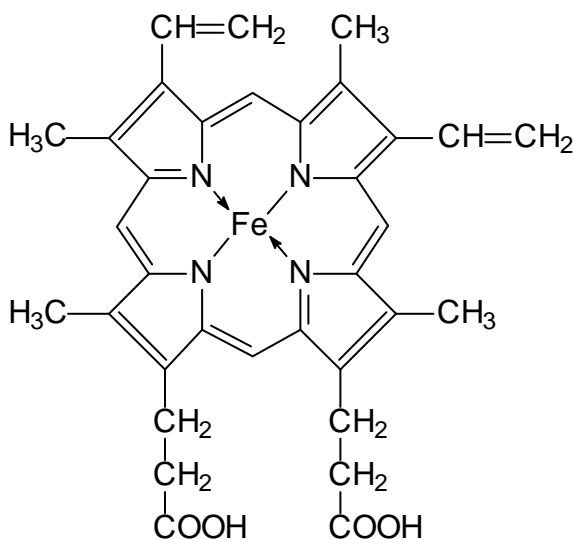
Wiele barwnych związków pochodzenia naturalnego, odgrywających istotną rolę w procesach życiowych, należy do grupy kompleksów chelatowych, w których ligand ma układ porfirynewy tj. czterech pierścieni pirolowych, połączonych mostkami metinowymi (-CH=). Układ taki, zawierający na przemian wiązania podwójne i pojedyncze, w którym elektrony π są zdelokalizowane, jest stabilizowany przez rezonans. Związki chelatowe, zawierające tego rodzaju układy są bardzo trwałe.

Hemoglobina - główny składnik czerwonych krwinek - składa się z substancji białkowych (globin) związanych z częścią barwną, zwaną hemem. Udział hemu w hemoglobinie nie przekracza 4%. Hem jest kompleksem chelatowym, zaliczanym do grupy żelazoporfiryn. Żelazoporfiryna, zawierająca żelazo na stopniu utlenienia +2 określana jest jako **hem**, a na stopniu utlenienia +3 - jako **hematyna**. Ogólnie określa się je, jako **heminy**.

Hemoglobina spełnia w żywym organizmie rolę przekaźnika tlenu, który luźno przyłącza się do jonu Fe^{2+} . Jon żelaza(II) nie ulega przy tym utlenieniu, dlatego proces

taki nazywamy **utlenowaniem**. Utlenowana hemoglobina nosi nazwę **oksyhemoglobiny**.

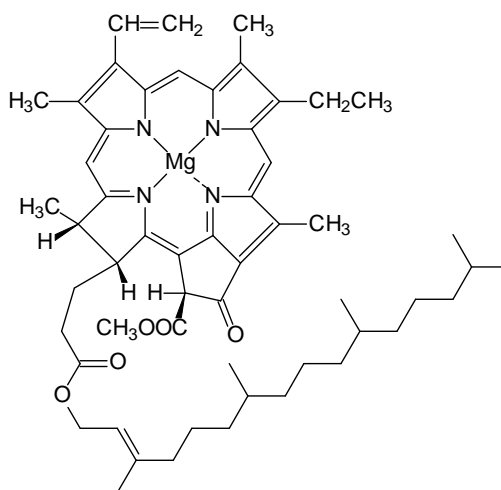
Łatwiej niż z tlenem łączy się hemoglobina z tlenkiem węgla i cyjanowodorem, tworząc odpowiednio: karboksyhemoglobinę i cyjanohemoglobinę. Związki te, uniemożliwiając przenoszenie tlenu w organizmie, powodują ciężkie zatrucia.



hem (Fe(II)- protoporfiryna IX)

Naturalne żelazoporfiryny wywodzą się z tzw. protoporfiryny IX.

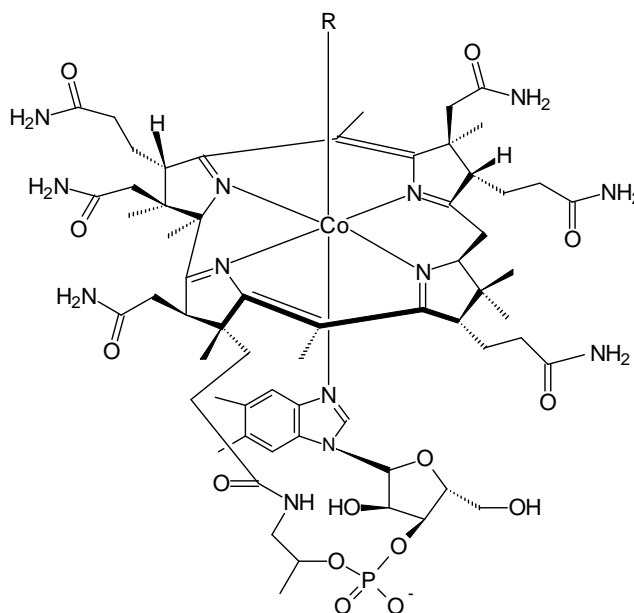
Podstawę budowy **chlorofilów** stanowi układ magnezoporfirynowy. Chlorofile należą do barwników roślinnych, absorbujących energię kwantów świetlnych. Występują w organizmach zdolnych do fotosyntezy. Najbardziej popularny jest chlorofil *a*, występujący we wszystkich roślinach wyższych i glonach, oraz chlorofil *b*.



chlorofil

Kompleksy w chlorofilu i w hemoglobinie są bardzo trwałe.

Do kompleksów chelatowych, zawierających ligand o budowie zbliżonej do układu porfiny, należy **witamina B₁₂** tzw. kobalamina, zapobiegająca niedokrwistości. Związek ten zbudowany jest z pierścienia korynowego z centralnie umieszczonym jonem Co^{3+} , który połączony jest czterema wiązaniami koordynacyjnymi z czterema atomami azotu pierścieni pirolowych, piątym wiązaniem z rybozydem benzimidazolu, a szóstym z grupą cyjanową.



R = CN (witamina B₁₂)

R = adenozył (koenzym B₁₂)

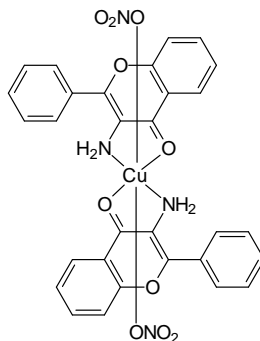
R = Me

struktury kobalaminy

W układach biologicznych znaczącą rolę odgrywa kation miedzi (II), który tworzy liczne połączenia koordynacyjne, wiążąc się z atomami azotu, tlenu i siarki, obecnymi w enzymach i cytoplazmie. Miedź jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania układu nerwowego, oddechowego, pracy serca i rozwoju osobowości. Jednakże nadmierna ilość tego pierwiastka jest niebezpieczna dla życia, gdyż jest on głównie kumulowany w wątrobie doprowadzając do jej marskości oraz w mózgu (choroba Wilsona, zwyrodnienie wątrobowo-soczewkowate).

Leczenie choroby Wilsona związane jest z pozbyciem się nadmiaru jonów miedzi z organizmu i polega na stosowaniu leków chelatujących: 2,3-dimerkaptopropanolu (BAL) i D-pencylaminy.

W Zakładzie Chemii Bionieorganicznej Katedry Chemii Medycznej U.M. w Łodzi, przeprowadzono syntezę kompleksu azotanu (V) miedzi (II) z 3-aminoflawonem (AF), syntetyczną pochodną flawonoidów - związków szeroko stosowanych w medycynie z powodu ich wszechstronnego działania farmakologicznego bez efektów toksycznych. Flawonoidy są głównym składnikiem wielu leków i preparatów farmaceutycznych m.in. o działaniu przeciwnowotworowym i antyoksydacyjnym.

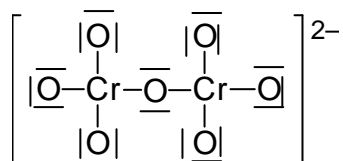


Kompleks $[Cu(AF)_2(NO_3)_2]$ -bis(3-aminoflawon) diazotano(V) miedzi(II)

7.1.6. Kompleksy wielordzeniowe

Kompleksy z jednym centrum koordynacyjnym tzn. z jednym atomem (jonem) centralnym lub rdzeniem nazywamy kompleksami **jednordzeniowymi**.

Kompleksy, w których liczba koordynacyjna metalu nie osiągnęła maksymalnej wartościowości tj. takie, które mogą przyłączyć jeszcze dodatkowe ligandy, nazywamy koordynacyjnie nienasyconymi. Niektóre z takich kompleksów mogą łączyć się dzięki **ligandom mostkowym** tzn. ligandom połączonym jednocześnie z więcej niż jednym atomem metalu w dimery, trimery itd. Utworzone w ten sposób kompleksy zawierają kilka centrów koordynacyjnych i nazywane są kompleksami **wielordzeniowymi** lub **wielojądrowymi**. Przykładem takiego kompleksu jest jon $Cr_2O_7^{2-}$:



7.1.7. Nomenklatura związków kompleksowych

Nazwy jonów kompleksowych tworzymy wymieniając najpierw ligand lub ligandy (w porządku alfabetycznym), a następnie centralny atom. Ligandy anionowe kończą się na **-o**. Zwykle do nazwy anionu dodajemy końcówkę **-o**, np.

azotano-, octano-, tiocyjaniano-. Jeśli natomiast ligandem jest anion fluorowcowodorowy lub cyjankowy stosujemy nazwy: F^- – fluoro-, Cl^- – chloro-, Br^- – bromo-, I^- – jodo- lub NC^- – cyjano-. Ligandy: O^{2-} – tlenek, O_2^{2-} – nadtlenuk, S^{2-} – siarczek, HS^- – wodorosiarczek czy HO^- – wodorotlenek nazywamy odpowiednio: **okso-, perokso-, tio-, merkapto-** lub **hydrokso-**; ligand CO - **karbonylo**.

Jako przedrostki wielokrotniające używa się z prostymi wyrażeniami określeń **di-, tri-, tetra-, penta-, hekso-** itd.

W połączeniu z wyrażeniami złożonymi stosuje się przedrostki **bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-** itd.

Nazwy anionów zawierające przedrostki liczbowe jak **:trifosforano-** lub złożone nazwy anionów jak: **tiosiarczano-** umieszczamy w nawiasach.

Nazwy kompleksów anionowych otrzymują końcówki **-an** lub **-ek**. Do nazw kompleksów obojętnych lub kationowych nie dodaje się wyróżniających końcówek.

W celu wskazania stopnia utlenienia atomu centralnego podaje się w nawiasie do wyboru: cyfrę rzymską - równą stopniowi utlenienia albo cyfrę arabską - wskazującą na ładunek anionu, lub też - w pełnej nazwie związku - przed kationem podaje się przedrostek wielokrotniający.

Przykłady:

Dla podanych niżej związków można stosować odpowiednio jedną z wymienionych nazw:

- $K_3[Fe(CN)_6]$ heksacyjano**żelazian(III)** potasu, heksacyjano**żelazian (3-)** potasu lub heksacyjano**żelazian tri**potasu
- $K_4[Fe(CN)_6]$ heksacyjano**żelazian(II)** potasu, heksacyjano**żelazian (4-)** potasu lub heksacyjano**żelazian tetra**potasu.
- $K_2[HgI_4]$ tetrajodortę**cian(II)** potasu, tetrajodortę**cian (2-)** potasu lub tetrajodortę**cian di**potasu.

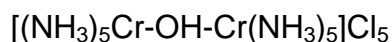
Woda i amoniak jako obojętne ligandy w połączeniach koordynacyjnych mają odpowiednio nazwy: **akwa** i **amina** np.:

- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ chlorek heksa**akwachromu(III)**, chlorek heksa**akwachromu (3+)** lub **trichlorek heksaakwachromu**
- $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ siarczan(VI) heksa**aminaniklu(II)**, siarczan(VI) heksa**aminaniklu (2+)**.
- $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$ azotan(V) heksa**akwakobaltu(II)**, azotan(V) heksa**akwakobaltu (2+)** lub diazotan(V) heksa**akwakobaltu**.

d) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ jon pentaakwahydroksoglinu lub jon pentaakwahydroksoglinu (**2+**)

e) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jon tetraaminamiedzi(II) lub jon tetraaminamiedzi (**2+**).

W nazwach kompleksów wielordzeniowych zaznacza się grupę mostkową umieszczając bezpośrednio przed nią grecką literę μ i oddzielając ją od reszty wyrażenia łącznikami np.:



chlerek μ -hydrokso-bis-[pentaaminachromu(III)]

7.1.8. Izomeria związków kompleksowych

W związkach kompleksowych mogą występować różne rodzaje izomerii. Wynika to m.in. z możliwości różnego rozmieszczenia atomów oraz różnych rodzajów wiązań. Może to być izomeria **strukturalna** (jonowa, hydratacyjna, wiązań, położeniowa, koordynacyjna) lub **stereoizomeria** (geometryczna, optyczna).

Przykładem izomerii **jonowej** mogą być dwa kompleksy kobaltu:

a) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (fioletowy) siarczan(VI) pentaaminabromokobaltu(III)

b) $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (czerwony) bromek pentaaminasiarczano(VI)kobaltu(III)

Różnią się one położeniem anionów: Br^- i SO_4^{2-} . W pierwszym przypadku anion Br^- jest ligandem, a jon SO_4^{2-} samodzielnym anionem. W drugim związku, na odwrót, jon SO_4^{2-} zajmuje pozycję ligandową, zaś jon Br^- jest zewnętrznym anionem.

Przykładem izomerii **hydratacyjnej** są różnie zabarwione związki kompleksowe chromu(III):

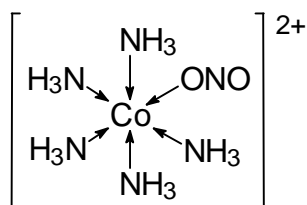
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (fioletowy) trichlorek heksaakwachromu(III),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (niebiesko-zielony) dichlorek pentaakwachlorochromu(III)-woda (1/1)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (zielony) chlorek tetraakwadichlorochromu(III)-woda (1/2).

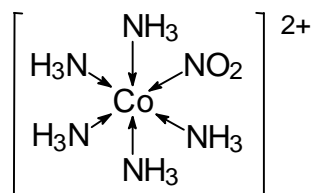
Ten rodzaj izomerii polega na częściowej wymianie w sferze koordynacyjnej kompleksu cząsteczek wody na aniony Cl^- .

Izomeria **wiązaniowa** może występować, gdy ligand ma więcej niż jeden atom mogący oddać parę elektronową np.: jon NO_2^- . Donorem pary elektronowej może być zarówno atom tlenu (a), jak i atom azotu (b):



czerwony

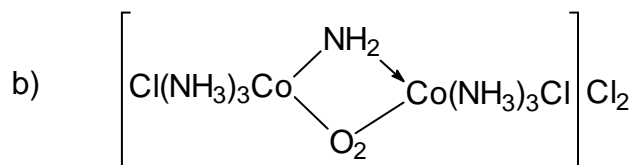
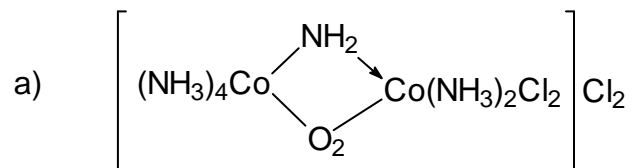
a) jon pentaaminaazotano(III)-O-kobaltu(III)



żółty

b) jon pentaaminaazotano(III)-N-kobaltu(III)

Izomeria **położeniowa** polega na wymianie ligandów między dwoma jonami centralnymi np:



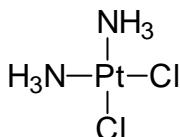
Izomerię **koordynacyjną** spotykamy w związkach, składających się zarówno z kationu, jak i anionu kompleksowego. Może wtedy zachodzić wymiana ligandów między tymi jonami, np.:

a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ heksacyjanochromian(III) heksaaminakobaltu(III)

b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ heksacyjanokobaltan(III) heksaaminachromu(III).

Z izomerią **geometryczną** mamy do czynienia, jeśli kompleks o liczbie koordynacyjnej 4, zawiera po dwa jednakowe ligandy i wykazuje płaską kwadratową strukturę np.: diaminadichloroplatyna(II) może tworzyć dwa izomery: *cis* i *trans*.

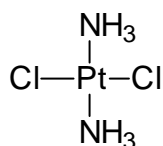
Szczególne znaczenie ma izomer *cis*, zwany *cis*-platyną - ze względu na jego zastosowanie w terapii przeciwnowotworowej.



Centrum koordynacyjne tego związku kompleksowego - o strukturze płaskiego kwadratu - stanowi jon Pt^{2+} , do którego wiązaniami koordynacyjnymi przyłączone są dwie cząsteczki amoniaku i dwa jony chlorkowe.

Działanie cytostatyczne tego kompleksu polega na zahamowaniu syntezy DNA. Aby jednak związek mógł ulec koordynacji z DNA, musi nastąpić jego aktywacja poprzez reakcję hydrolizy, w której jony Cl^- zostają zastąpione przez cząsteczki wody. Powstałe akwakompleksy tworzą trwałe addukty z DNA.

Izomer *trans* nie ma działania antyrakowego:



Oprócz *cis*-platyny, wywołującej niepożądane działania uboczne, podejmowane są próby zastosowania w kompleksach z $\text{Pt}(\text{II})$ lub $\text{Pd}(\text{II})$ ligandów nietoksycznych. Ligandem takim jest 3-amino-

flawon (AF). Cytostatyczne działanie wykazuje $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{AF})_2\text{Cl}_2]$ oraz znacznie słabsze $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{AF})_2\text{Cl}_2]$ (otrzymane w Zakładzie Chemii Bionieorganicznej Katedry Chemii Medycznej U.M. w Łodzi).

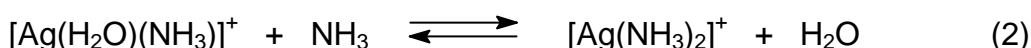
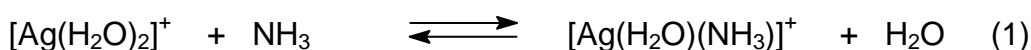
W przypadku bardziej złożonej struktury kompleksów, o liczbie koordynacyjnej 6, zawierających ligandy proste i ligandy chelatowe, możemy mieć również do czynienia ze **stereoizomerią**, np.: różniące się barwą oktaedryczne jony kompleksowe *cis*- i *trans*- tetraaminadichlorokobaltu(III): $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$.

Izomerię **optyczną** mogą wykazywać kompleksy oktaedryczne, w których występują ligandy dwukleszczowe np. $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (*en* oznacza etylenodiaminę). Związek ten ma dwa izomery geometryczne: *cis* i *trans*, a ponadto izomer *cis* może występować w postaci dwóch optycznie czynnych izomerów: prawo- i lewoskrętnego.

7.1.9. Równowagi jonowe w roztworach kompleksów. Stała trwałości

Jony kompleksowe ulegają w roztworach częściowej dysocjacji. Dysocjacja ta dla większości jonów kompleksowych jest odwracalna. Podlega prawu działania mas i może być scharakteryzowana stałą równowagi. Przyjęte zostało podawanie wartości **stałej tworzenia** jonu kompleksowego tzw, **stałej trwałości (K)**. (Stała dysocjacji jonu kompleksowego jest odwrotnością ($1/K$) i nazywana bywa stałą nietrwałości). Powstawanie kompleksu przebiega stopniowo.

Proces ten w roztworze wodnym sprowadza się do kolejnej wymiany cząsteczek wody, wchodzącej w skład akwakompleksu danego metalu, na cząsteczki lub jony innego ligandu np.:



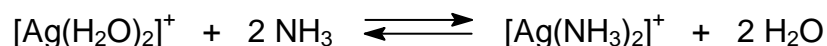
Dla powyższych równań możemy napisać kolejne stałe równowagi (stałe trwałości): K_1 i K_2 .

$$K_1 = \frac{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+}}{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}$$

$$K_2 = \frac{c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}$$

W podanych powyżej stałych równowagi pominięto stężenie wody ($c_{\text{H}_2\text{O}}$), które można w rozcieńczonych roztworach przyjąć za stałe.

Tworzenie się danego jonu kompleksowego np.: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ można opisać równaniem sumarycznym:



Stała równowagi w tym przypadku nazywana jest **skumulowaną stałą trwałości** i oznaczona jest literą β :

$$\beta = \frac{c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{c_{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2}$$

Skumulowana stała trwałości jest iloczynem kolejnych stałych trwałości:

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

Porównanie wartości skumulowanych stałych trwałości kompleksów danego metalu z różnymi ligandami może wskazać, który kompleks jest trwalszy np.:

$$\beta_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,6 \cdot 10^7 \frac{\text{litr}^2}{\text{mol}^2} \quad \text{a} \quad \beta_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{21} \frac{\text{litr}^2}{\text{mol}^2}$$

Na podstawie powyższych danych można wyciągnąć wniosek, że kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ może ulec, pod wpływem roztworu cyjanku, przemianie w znacznie trwalszy kompleks $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

7.2. Ćwiczenia

7.2.1. Ligandy jednokoordynacyjne

7.2.1.1. Woda jako ligand - akwakompleksy

Doświadczenie a)

Do trzech ponumerowanych, suchych probówek wsypać w niewielkiej ilości: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Zanotować w tabeli barwy stałych hydratów. Ogrzewać ostrożnie probówki w płomieniu palnika (wylot probówki lekko skierować w dół). Obserwować zachodzące zmiany. Zanotować barwy otrzymanych soli bezwodnych. Po ostygnięciu do każdej probówki dodać ok. 2 ml wody i wymieszać. Zanotować barwy otrzymanych akwakompleksów. Podać w tabeli wzory stałych soli i akwakompleksów przyjmując, że liczba koordynacji jonów centralnych wynosi 6.

7.2.1.1. Tabela obserwacji

Nr	Stały hydrat	Sól bezwodna	Roztwór (akwakompleks)

Napisać równania reakcji, jakie zachodzą w czasie rozpuszczania bezwodnych soli w wodzie:

- 1.
- 2.
- 3.

Wniosek:

Doświadczenie b)

Cienką bagietką lub zapalką zwilżoną 0,1 mol/l roztworem chlorku kobaltu(II) napisać dowolny znak na bibule lub papierze. Bibułę wysuszyć i ostrożnie lekko ogrzać. Potem skierować na nią oddech.

Kiedy napis wykonany na bibule jest:

widoczny ?

niewidoczny ?

Przyjmując, że jony kompleksowe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (oktaedryczne) mają zabarwienie różowe, a jony $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (tetraedryczne) są niebieskie, opisać zasadę działania tzw. atramentu sympatycznego, zawierającego chlorek kobaltu(II).

7.2.1.2. Anion wodorotlenowy jako ligand

Do 5 probówek oznaczonych symbolami metali: Ni, Co, Zn, Al i Cr wlać po kilka kropeł 0,5 mol/l roztworów soli: niklu(II), kobaltu(II), cynku, glinu i chromu(III).

- Do wszystkich probówek dodawać kroplami 2 mol/l roztwór wodorotlenku sodu aż do wytrącenia się osadu.
- Do niewielkiej ilości osadu, oddzielonego od roztworu przez odwirowanie lub dekantację (zlanie roztworu znad osadu), dodawać kroplami roztwór NaOH o stężeniu = 6 mol/l. Zaobserwować, które osady uległy rozpuszczeniu. Probówki, w których osad się nie rozpuścił, zostawić do punktu d).
- Do probówek, w których osad uległ rozpuszczeniu, dodawać rozcieńczony ok. 2 mol/l kwas azotowy (V) do momentu powstania osadu.
- Do wszystkich (pięciu) probówek dodać kwas azotowy (V) o stężeniu = 6 mol/l aż do rozpuszczenia osadu.

W tabeli 7.2.1.2 wpisać wzory i zabarwienia powstających kolejno związków przyjmując, że liczba koordynacji hydroksokompleksów wynosi 4. W przypadku osadów dodać znak (↓).

7.2.1.2. Tabela obserwacji

Roztwór	NaOH		HNO ₃	
	a) mała ilość	b) nadmiar	c) mała ilość	d) nadmiar
Ni(NO ₃) ₂				
Co(NO ₃) ₂				
Zn(NO ₃) ₂				
Al ₂ (SO ₄) ₃				
CrCl ₃				

Wniosek:

Które z badanych jonów metali tworzą jony hydroksokompleksowe? Podać nazwy poznanych hydroksokompleksów. Które z badanych jonów metali wykazują właściwości amfoteryczne ?

Napisz jonowo równania reakcji zachodzących po dodaniu zasady:

a) (małej ilości)

b) (nadmiaru)

po dodaniu kwasu:

c) (małej ilości)

d) (nadmiaru)

7.2.1.3. Amoniak jako ligand

Do 4 probówek wlać ok. 0.5 ml roztworów soli metali: Cu(II), Ni(II), Zn i Al. Do każdego z tych roztworów dodawać kroplami 2 mol/l $\text{NH}_3\text{.aq.}$ aż do uzyskania odczynu słabo zasadowego. Zanotować obserwacje i dalej dodawać kroplami stęż. $\text{NH}_3\text{.aq.}$ (1 - 2 ml). Do probówek, w których osad uległ rozpuszczeniu, dodawać najpierw 2 mol/l roztwór HNO_3 aż do wytrącenia osadu, a potem 6 mol/l kwas azotowy (V) - aż do jego rozpuszczenia.

Wpisać w tabeli zabarwienia i wzory otrzymanych związków oraz zaznaczyć strzałką (\downarrow), jeśli wytrącił się osad. Liczba koordynacji w aminakompleksie Cu(II) wynosi 4, a w pozostałych 6.

7.2.1.3 Tabela obserwacji

Roztwór	NH_3		HNO_3	
	mała ilość	nadmiar	mała ilość	nadmiar
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$				
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$				
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$				
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$				

Wniosek:

Które z badanych jonów metali tworzą w tych warunkach aminakompleksy ?

Napisać jonowo równania reakcji zachodzących w badanych roztworach po dodaniu:
amoniaku

1) (małej ilości)

2) (nadmiaru)

a następnie kwasu

1) (nadmiaru)

Które z badanych kationów tworzą trwałe kompleksy zarówno z amoniakiem jak i jonami OH^- (patrz ćwiczenie 7.2.1.2.) ?

Podać nazwy poznanych aminakompleksów.

7.2.1.4. Porównanie trwałości kompleksów Fe(III) z różnymi ligandami

Do 5 kropeł ok. 0,5 mol/l roztworu FeCl₃ dodać najpierw jedną kroplę 2 mol/l roztworu KSCN, wymieszać, a następnie dodać 10 kropeł 2 mol/l roztworu KF (lub NH₄F). Obserwować zmiany barwy zachodzące podczas dodawania kolejnych odczynników.

Barwa roztworu FeCl₃ po dodaniu:

KSCN

KF

Przyjąć, że liczba koordynacyjna żelaza w kompleksach = 6. Podać równania zachodzących kolejno reakcji (cząsteczkowo i jonowo).

Podać nazwy poznanych kompleksów Fe(III).

Uzeregować następujące ligandy według wzrastających tendencji do tworzenia kompleksów z jonem Fe³⁺: H₂O, F⁻, NCS⁻

7.2.1.5. Tworzenie kompleksów kationowych i anionowych

Do kilku kropeł wymienionych w poniższej tabeli roztworów, zawierających jony: a) Pb²⁺, b) Bi³⁺ i c) Ag⁺, dodawać kroplami odpowiedni odczynnik aż do wytrącenia się osadu. Do otrzymanego osadu dodać w nadmiarze odczynnik kompleksujący - aż do rozpuszczenia się osadu. Podać barwy i wzory otrzymanych osadów oraz jonów kompleksowych.

7.2.1.5 Tabela obserwacji

Badany roztwór	Odczynnik wytrącający	Wzór i barwa osadu	Odczynnik kompleksujący	Wzór i barwa jonu kompleksowego	Liczba koord.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	KI		KI		4
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	KI		KI		4
AgNO_3	NaCl		$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		2

Napisać równania kolejno zachodzących reakcji - w formie jonowej.

a)

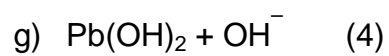
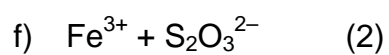
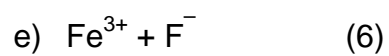
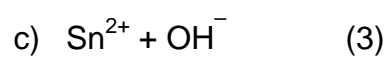
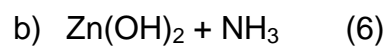
b)

c)

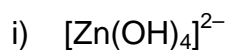
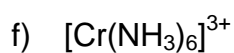
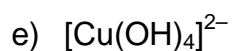
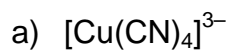
Napisać równania całkowitej dysocjacji otrzymanych jonów kompleksowych:

7.3. Zadania

1. Podać równania (sumaryczne) reakcji tworzenia jonów kompleksowych następujących kationów z ligandami. Liczby koordynacji podane w nawiasie:



2. Podać nazwy niżej wymienionych kompleksów i – w nawiasie - stopień utlenienia atomu centralnego:



3. Napisać wzory następujących kompleksów:

a) dicyjanosrebrzan sodu

b) jon pentaakwahydroksoglinu

c) trichlorek heksaakwachromu(III)

d) siarczan(VI) pentaaminabromokobaltu(III)

e) chlorek tetraakwadichlorochromu(III) – woda (1/2)

f) heksacyjanożelazian(II) potasu

g) heksaazotano(III)kobaltan(III) sodu

h) heksahydroksoantymonian(V) magnezu



7.4. Pytania kontrolne

- 7.4.1. Na przykładzie jonu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ podać co jest ligandem, a co jodem centralnym; wymienić liczbę koordynacji, atom koordynujący oraz podać nazwę jonu kompleksowego.
- 7.4.2. Podać wzory strukturalne następujących związków kompleksowych: $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ i $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$. Napisać równania dysocjacji. Które jony lub cząsteczki stanowią wewnętrzną sferę koordynacyjną? Podać nazwy tych związków.
- 7.4.3. Podać przykłady jonów kompleksowych, w których ligandami są: NH_3 , CN^- , Cl^- , OH^- i H_2O . Jakiego rodzaju wiązania występują między jodem centralnym a ligandem? Podać nazwy tych kompleksów.
- 7.4.4. Które z wymienionych kompleksów osiągnęły efektywną liczbę atomową: $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, $[\text{SnCl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$? Jaki jest związek między efektywną liczbą atomową a trwałością kompleksu?
- 7.4.5. Jakie wiązanie występuje między jodem centralnym a ligandem w jonie $[\text{CdCl}_4]^{2-}$? Co jest kwasem a co zasadą Lewisa? Co jest atomem koordynującym?
- 7.4.6. Jakie kompleksy nazywamy chelatami? Co jest warunkiem utworzenia chelatu? Jakie właściwości wykazują kompleksy chelatowe?
- 7.4.7. Podać przykłady ligandów jednokoordynacyjnych i wielokoordynacyjnych oraz odpowiednich kompleksów.
- 7.4.8. W których kompleksach woda - będąca ligandem - jest kwasem, a w których - zasadą Lewisa? Podać przykłady. Podać przykłady poznanych akwa- i aminakompleksów.

- 7.4.9. Podać nazwy i wzory strukturalne oraz równania całkowitej dysocjacji następujących związków: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Które z wymienionych związków zaliczamy do kompleksów, a które do soli podwójnych? Na czym polega różnica między tymi rodzajami związków?
- 7.4.10. Jakie czynniki wpływają na trwałość związków kompleksowych? Dlaczego pierwiastki I grupy układu okresowego nie wykazują tendencji do tworzenia kompleksów? Które pierwiastki wykazują szczególnie silne właściwości kompleksotwórcze?
- 7.4.11. Podać przykłady związków kompleksowych mających zastosowanie
a) w analizie chemicznej b) w medycynie c) występujących w przyrodzie.
- 7.4.12. Na czym polega tzw. reakcja biuretowa? Jakie ma zastosowanie?

7.5. Literatura

- 7.5.1. Szmal Z., Lipiec T., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL wyd. VII, W-wa, 1997 r.
- 7.5.2. Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, W-wa, 1987 r.
- 7.5.3. Lee J.D., Zwięzła chemia nieorganiczna, PWN, wyd. V, W-wa, 1999 r.
- 7.5.4. Kączkowski J., Biochemia roślin, PWN, tom I, wyd. III, W-wa, 1984 r.
- 7.5.5. Bertini I., Gray H.B., Lippard S.J., Valentine J.S., Bioinorganic Chemistry, Univ. Science Books, Hill Valley, California, 1994 r.
- 7.5.6. Pajdowski L., Chemia ogólna, PWN, wyd. VII, cz. 2, W-wa, 1985 r.
- 7.5.7. Podlewski J.K., Chwalibogowska-Podlewska A., Leki współczesnej terapii, PZWL, W-wa, 1986 r.
- 7.5.8. Lippard S.J., Berg J.M., Podstawy chemii bioinorganicznej, PWN, wyd. I, W-wa, 1988 r.
- 7.5.9. Nomenklatura chemii nieorganicznej, Wiad. Chem., P.T.Chem., Uniw. Wrocławski, Wrocław, 1998 r.

8. ODPOWIEDZI DO ĆWICZEŃ RACHUNKOWYCH

Ćwiczenie 1

- 1.3.1. a) Cu_2S
b) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- 1.3.2. 29,1% Na; 40,5% S; 30,4% O
26,5% K; 35,4% Cr; 38,1% O
- 1.3.3. 12,5%
- 1.3.4. 330 g
- 1.3.5. 47,3 g boraksu i 452,7 g wody
- 1.3.6. 37,5 g
- 1.3.7. 10 g kwasu bornego i 490 g wody
- 1.3.8. 5,4 g jodku potasu i 174,6 g wody
- 1.3.9. 342 g wody
- 1.3.10. 25,8 ml
- 1.3.11. 5,1 g
- 1.3.12. 14,3 mol/l
- 1.3.13. 81,5 ml
- 1.3.14. 1,11 l
- 1.3.15. 0,46 mol/l
- 1.3.16. 3,7%
- 1.3.17. 327g
- 1.3.18. 187,5 g roztworu i 312,5 g wody
- 1.3.19. 19,5% i 3,39 mol/l
- 1.3.20. 0,2 mol/l
- 1.3.21. odczyn kwaśny
- 1.3.22. 14,5 ml
- 1.3.23. 620 ml alkoholu
- 1.3.24. 3,16 g kwasu salicylowego i 196 ml alkoholu
- 1.3.25. 30 g jodu i 342 ml alkoholu
- 1.3.26. odczyn zasadowy
- 1.3.27. 71 g Na_2SO_4
- 1.3.28. 0,014 mola H_2O

- 1.3.29. 375 g marmuru
1.3.30. 0,5 mola jonów Na^+ , 0,2 mola jonów NO_3^- , 0,15 mola jonów SO_4^{2-}
1.3.31. wystarczy
1.3.32. 2,3 mmola KI

Ćwiczenie 2

- 2.4.1. 16 - krotnie
2.4.2. $K = 0,75$
2.4.3. a) 54,51 b) $4,76 \cdot 10^{-4}$ mol/l c) $1,69 \cdot 10^{-2}$ mol/l
2.4.4. $[\text{N}_2] = 5$ mol/l, $[\text{H}_2] = 15$ mol/l
2.4.5. $K = 2$

Ćwiczenie 3

- 3.4.1. 17,22 ml; 277,61 g
3.4.2. pH=1,0
3.4.3. 3,573 l
3.4.4. 982 ml
3.4.5. pH=12
3.4.6. $[\text{H}^+] = 0,08$ mol/l; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,04$ mol/l
3.4.7. 3,155%
3.4.8. $K = 4,3 \cdot 10^{-8}$
3.4.9. pH=12,40
3.4.10. pH= 2,66; pOH= 11,34
3.4.11. a) 2%; b) 1,41%
3.4.12. $K_z = 10^{-3}$
3.4.13. pH=13,1
3.4.14. pH=11,5

Ćwiczenie 4

- 4.4.1. a) $K_h = 5,5 \cdot 10^{-11}$; pH=8,37; b) $K_h = 1,39 \cdot 10^{-5}$; pH = 11,07;
c) $K_h = 2,5 \cdot 10^{-11}$; pH = 8,20
4.4.2. pH = 11,83 i pH = 9,83
4.4.3. pH = 5,63; pH = 5,98; pH = 6,33
4.4.4. pH = 9,26 i a) 9,17; b) 9,35
4.4.5. a) pH = 3,38; b) pH = 8,38; c) pH = 4,76

- 4.4.6. pH = 7 i pH = 9,19
4.4.7. $h_1 = 0,08\%$ i $h_2 = 0,0001\%$
4.4.8. pH = 4,53
4.4.9. 14,36 g
4.4.10. pH = 2,97 i 4,05

Ćwiczenie 5

- 5.4.1. a) tak b) nie
5.4.2. tak
5.4.3. tak
5.4.4. tak
5.4.5. a) tak b) tak c) nie
5.4.6. $K_{s, \text{CaCO}_3} = 1,48 \cdot 10^{-8}$
5.4.7. $K_{s, \text{AgBrO}_3} = 5,9 \cdot 10^{-5}$
5.4.8. $K_{s, \text{AgI}} = 1,44 \cdot 10^{-16}$
5.4.9. $K_{s, \text{Mn(OH)}_2} = 1,6 \cdot 10^{-13}$
5.4.10. 8430,28 l
5.4.11. $3,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $4,36 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$
5.4.12. $[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{Cl}^-] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
5.4.13. nie
5.4.14. $K_{s, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \cdot 10^{-12}$
5.4.15. $K_{s, \text{MgF}_2} = 7,9 \cdot 10^{-8}$
5.4.16. $K_{s, \text{Tl}_2\text{CrO}_4} = 9,8 \cdot 10^{-13}$
5.4.17. nie

Ćwiczenie 6

- 6.4.1. $V_{\text{Cl}_2} = 3,53 \text{ l}$
6.4.2. $m_{\text{Cu}} = 9,71 \text{ g}$
 $c_{\text{mCu}^{2+}} = 0,19 \text{ mol/l}$, $c_{\text{mZn}^{2+}} = 0,31 \text{ mol/l}$, $c_{\text{mCl}^-} = 1 \text{ mol/l}$