



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIWERSYTET GDAŃSKI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

KOMPENDIUM Z CHEMII

CZĘŚĆ 1

Autorzy:

Lech Chmurzyński
Marianna Nesterowicz

Gdańsk 2009

SPIS TREŚCI

ROZDZIAŁ 1	
PODSTAWOWE POJĘCIA I PRAWA CHEMICZNE	5
ROZDZIAŁ 2	
STRUKTURA ELEKTRONOWA PIERWIASTKÓW	15
ROZDZIAŁ 3	
UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW	21
ROZDZIAŁ 4	
PODSTAWOWE TYPY ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH	25
ROZDZIAŁ 5	
WIĄZANIA CHEMICZNE.....	31
ROZDZIAŁ 6	
REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI	39
ROZDZIAŁ 7	
PODSTAWY ELEKTROCHEMII.....	45
ROZDZIAŁ 8	
STECHEMIOMETRIA	53
ROZDZIAŁ 9	
ROZTWORY. STĘŻENIA	63
ROZDZIAŁ 10	
SZYBKOŚĆ REAKCJI. RÓWNOWAGA CHEMICZNA. TERMODYNAMIKA I TERMOCHEMIA	69
ROZDZIAŁ 11	
DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA	79
ROZDZIAŁ 12	
RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH WODNYCH	85

Rozdział 1

PODSTAWOWE POJĘCIA I PRAWA CHEMICZNE

1. Podstawowe pojęcia chemiczne

Chemia jest nauką, której przedmiotem jest materia oraz przemiany, którym materia ulega. Materia jest fizycznym materiałem wszechświata; tym wszystkim co zajmuje przestrzeń i posiada masę. Niezależnie od stanu skupienia (gazowego, ciekłego lub stałego) wyróżnione mogą być dwa podstawowe rodzaje materii - **substancje czyste** oraz **mieszaniny** dwóch lub więcej substancji. Mieszaniny charakteryzują się zmiennością składu i mogą być rozdzielane na składniki za pomocą metod fizycznych (wykorzystując różnice we właściwościach fizycznych składników, np. temperaturach wrzenia). Substancjami czystymi są **pierwiastki** oraz **związki chemiczne** charakteryzujące się stałym, niezmiennym składem oraz posiadające specyficzne właściwości fizyczne oraz chemiczne. Przez pierwiastki rozumie się substancje najprostsze, nie dające rozdzielić się na substancje prostsze na drodze reakcji chemicznych, a związki to połączenia chemiczne dwóch lub więcej pierwiastków w ściśle określonych stosunkach masy. Te ostatnie mogą zostać rozłożone na pierwiastki za pomocą reakcji chemicznych.

Pogląd, że materia nie jest ciągła, składa się z bardzo małych i niepodzielnych cząstek zwanych **atomami** został wyrażony już przez starożytnych filozofów greckich. Jednakże dopiero na początku XIX w. John Dalton (1805) podał ilościową interpretację tego poglądu tworząc podwaliny tzw. **atomistycznej teorii budowy materii**. Według tej teorii wszelka materia składa się z elementarnych niepodzielnych jednostek czyli atomów. Pierwiastek to zbiór atomów tego samego rodzaju, a związki chemiczne powstają wskutek łączenia się atomów różnych pierwiastków w określonych i stałych stosunkach liczbowych. Elementarnymi jednostkami większości związków chemicznych (o budowie kowalencyjnej) są **cząsteczki** złożone z atomów. Atom jest zbudowany z tzw. **cząstek elementarnych**, tj. **protonów** (obdarzonych elementarnym ładunkiem dodatnim) i **neutronów** (elektrycznie obojętnych) skupionych w jądrze atomowym oraz **elektronów** (posiadających elementarny ładunek ujemny) znajdujących się poza jądrem.

O przynależności atomów do tego samego pierwiastka decyduje liczba protonów znajdujących się w jądrze atomu. **Pierwiastek** definiuje się jako zbiór atomów tego samego rodzaju, a więc atomów posiadających jednakową liczbę protonów w jądrze. Liczba protonów w jądrze zwana jest **liczbą atomową (Z)** lub inaczej **liczbą porządkową**.

Atomy tego samego pierwiastka mogą różnić się masą, jeśli ich jądra zawierają różną liczbę neutronów. Suma ilości protonów i neutronów (posiadających wspólną nazwę **nukleonów**) nosi nazwę **liczby masowej (A)** pierwiastka. Atomy tego samego pierwiastka, a więc posiadające tę samą liczbę atomową, ale różniące się masą zwane są **izotopami**. Oznacza to, że różnią się one liczbą neutronów w jądrze atomowym, a tym samym liczbą masową. W związku z tym, że ponad 80% pierwiastków występujących w przyrodzie jest mieszaniną izotopów, dla odróżnienia jąder atomów poszczególnych izotopów (tzw. **nuklidów**) danego pierwiastka wprowadzone są odpowiednie sposoby ich oznaczania. W tym celu przed symbolem pierwiastka umieszcza się u góry liczbę masową danego izotopu, w odróżnieniu od liczby porządkowej umieszczanej na dole przed symbolem pierwiastka.

Pojedyncze atomy pierwiastka posiadają bardzo małe wymiary oraz bardzo małą masę. Ponieważ posługiwanie się małymi, ułamkowymi, liczbami wyrażającymi bezwzględne masy atomów jest bardzo kłopotliwe, w praktyce chemicznej wprowadzona została chemiczna skala mas opierająca się o umowną jednostkę mas atomowych. Wyrażona w tej skali tzw. **względna masa atomowa** (w skrócie **masa atomowa**) jest stosunkiem masy (wyrażonej w gramach lub innych konwencjonalnych jednostkach masy; w układzie SI w kg) danego atomu do masy wzorca (wyrażonej w tych samych jednostkach) i przyjmuje wartości większe od jedności (często zbliżone do liczb całkowitych). Jest to więc liczba wskazująca, ile razy masa danego atomu jest większa od masy wzorca. Obowiązująca od roku 1961 skala względnych mas atomowych odnosi się do 1/12 masy atomu węgla ^{12}C (dla którego przyjęto masę równą 12,000000) uznanej za **jednostkę masy atomowej** (j.m.a.) **u**, zwaną również w chemii związków wielkocząsteczkowych **daltonem**:

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

A zatem względną masę atomową pierwiastka obliczać można dzieląc masę atomu wyrażoną w gramach (tzw. **bezwzględną masę atomową**) przez liczbę $1,6605 \cdot 10^{-24}$ g, tj. masę 1 u.

Względna masa atomowa jest liczbą określającą ile razy masa danego atomu jest większa od 1/12 masy atomu węgla ^{12}C .

Przykład 1. Masa jednego atomu siarki wynosi $5,32 \cdot 10^{-23}$ g. Obliczyć względną masę atomową siarki.

Rozwiązanie. Względna masa atomową obliczyć można dzieląc bezwzględną masę atomową przez masę 1 daltona [u] (w ten sposób określić można ile razy masa danego atomu jest większa od masy wzorca).

$$A_r(S) = \frac{5,32 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}} = 32,04$$

W układzie okresowym podawane są tzw. średnie masy atomowe pierwiastków (zwane potocznie ciężarami atomowymi) przy których obliczeniu uwzględnione zostały udziały poszczególnych izotopów danego pierwiastka.

Podobnie jak względną masę atomową definiuje się **względną masę cząsteczkową** związku chemicznego:

Względna masa cząsteczkowa jest liczbą określającą ile razy masa danej cząsteczki jest większa od 1/12 masy atomu węgla ^{12}C .

Analogicznie jak względną masę atomową pierwiastka, również względną masę cząsteczkową związku chemicznego obliczać można dzieląc masę jednej cząsteczki wyrażoną w gramach (tzn. bezwzględną masę cząsteczkową) przez liczbę $1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Cząsteczki substancji chemicznych mogą być zbudowane z atomów tego samego pierwiastka, np. H_2 , O_3 , P_4 , S_8 lub z atomów różnych pierwiastków, np. H_2O , HNO_3 , CH_4 , SO_3 . Cyfry zamieszczone z prawej strony u dołu symbolu chemicznego pierwiastka (tzw. indeksy stechiometryczne) informują o ilości atomów danego pierwiastka wchodzących w skład cząsteczki związku chemicznego. Tak przedstawiony zapis związku chemicznego nazywa się sumarycznym wzorem chemicznym.

Reakcje chemiczne przebiegają pomiędzy ściśle określonymi liczbami atomów lub cząsteczek. Ze względu na wspomniane już bardzo małe rozmiary i masy pojedynczych atomów (a tym samym cząsteczek zawierających na ogół relatywnie małą liczbę atomów), efekt reakcji chemicznej (wyrażony np. masą produktów lub ilością wymienionej energii) przebiegającej pomiędzy pojedynczymi atomami lub cząsteczkami jest tak mały, że nie ma fizycznych możliwości jego wykrycia. W praktyce bada się reakcje zachodzące pomiędzy olbrzymimi ilościami atomów lub cząsteczek, którym odpowiadają mierzalne ilości reagentów. Dlatego zaistniała potrzeba zdefiniowania takiej chemicznej jednostki liczności cząstek materii, która zawierałaby ściśle określoną i dostatecznie dużą liczbę elementów materii (atomów, cząsteczek, jonów itp.), a której odpowiadałaby mierzalna w skali makroskopowej masa. Współczesną jednostką liczności materii (odnoszącą się do wszelkiego rodzaju elementów materii takich jak wspomniane już atomy, cząsteczki i jony, a również inne cząstki, takie jak np. elektrony, neutrony czy rodniki) jest **mol**.

Mol jest to liczność cząstek materii (atomów, cząsteczek, jonów itp.) równa liczbie atomów zawartych w masie 0,012 kg izotopu węgla ^{12}C .

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

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

N_A to tzw. **liczba Avogadro** wyrażająca liczbę cząstek w molu materii. Do obliczeń przyjmuje się jej przybliżoną wartość wynoszącą $6,022 \cdot 10^{23}$. Definicja liczby Avogadro jest następująca:

Liczba Avogadro jest równa liczbie atomów zawartych w 0,012 kg izotopu węgla ^{12}C i wynosi w przybliżeniu $6,022 \cdot 10^{23}$.

Bardzo ważne znaczenie posiada w chemii pojęcie **masy molowej**:

Masa molowa jest to masa jednego mola cząstek materii (atomów, cząsteczek, jonów itp.).

Masa molowa wyrażona w gramach liczbowo równa jest masie atomowej pierwiastków występujących w stanie atomowym oraz masie cząsteczkowej związków chemicznych lub pierwiastków występujących w postaci cząsteczek. Masa molowa jest wielkością makroskopową w odróżnieniu od mas atomowych i cząsteczkowych, będących wielkościami mikroskopowymi, a więc odnoszących się do pojedynczych cząstek. Masa molowa jest $6,022 \cdot 10^{23}$ (liczba Avogadro) razy większa od masy atomu lub cząsteczki, bo tyle cząstek znajduje się w jednym molu materii. Znając liczbę Avogadro można obliczyć bezwzględne masy atomów, jonów, cząsteczek, względnie ich ilości w dowolnej masie danego rodzaju substancji chemicznej.

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

Rozwiązanie. Masę $1,5 \cdot 10^{23}$ cząstek materii (w tym przypadku atomów sodu) oblicza się mnożąc tę liczbę przez masę jednego elementu zbioru (masę atomu sodu):

$$m_{\text{Na}} = 1,5 \cdot 10^{23} \cdot 23 \text{ u} = 1,5 \cdot 10^{23} \cdot 23 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} \approx 5,73 \text{ g}$$

Przykład 3. Obliczyć bezwzględną masę cząsteczkową trójtlenku siarki (SO_3).

Rozwiązanie. Masa molowa trójtlenku siarki wynosi 80 g/mol. W jednym molu związku chemicznego znajduje się $6,022 \cdot 10^{23}$ cząsteczek. A zatem masa jednej cząsteczki wynosi:

$$m_{\text{SO}_3} = \frac{80 \text{ g}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,33 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Bezwzględną masę cząsteczki SO_3 obliczyć można też mnożąc względną masę cząsteczkową SO_3 wynoszącą 80 u, przez wartość jednostki masy atomowej wyrażoną w gramach ($1,6605 \cdot 10^{-24}$ g):

$$m_{\text{SO}_3} = 80 \text{ u} \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g/u} = 1,33 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

2. Podstawowe prawa chemiczne

Prawo zachowania masy sformułowane po raz pierwszy przez Lavoisiera w 1788 r. podawane bywa w różnych postaciach, a jego sens sprowadza się do stwierdzenia, że całkowita masa układu reagującego jest taka sama przed i po reakcji.

Suma mas substratów reakcji chemicznej jest równa sumie mas produktów tej reakcji.

Prawem bardziej ogólnym od prawa zachowania masy jest współcześnie sformułowane **prawo zachowania materii** (prawo zachowania masy i energii). Zgodnie z tym prawem każdej reakcji chemicznej towarzyszy efekt energetyczny, który spowodowany jest zmianami masy reagującego układu zgodnie z podaną przez Einsteina (1905) zależnością między energią E a masą m :

$$E = m \cdot c^2 \quad (2)$$

gdzie c oznacza prędkość światła w próżni ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Efekt energetyczny większości reakcji chemicznych nie jest duży, dlatego spowodowane nim zmiany masy nie są mierzalne. Istnieją jednak reakcje, których efekty energetyczne są bardzo duże (np. reakcje jądrowe) i towarzyszy im ubytek masy reagujących substancji. Dla reakcji tych spełniony jest warunek:

W układach izolowanych (nie wymieniających masy i energii z otoczeniem) suma masy i energii jest wielkością stałą: $\Sigma(m + E/c^2) = const$.

Prawo stosunków stałych podane przez Prousta (1799 r.) brzmi:

W określonym związku chemicznym pierwiastki są połączone zawsze w tym samym stosunku wagowym (niezależnie od pochodzenia związku i metody jego otrzymania).

Zgodnie z tym prawem podczas reakcji chemicznej między dwoma pierwiastkami, określona masa jednego pierwiastka zawsze reaguje ze ściśle określoną masą drugiego pierwiastka (bez względu na to, jak przedstawiał się stosunek mas tych substancji przed reakcją). Spalenie jednego grama magnezu w tlenie prowadzi zawsze do otrzymania 1,66 g tlenku magnezu, a więc stosunek wagowy magnezu do tlenu wynosi zawsze jak 3 : 2. Jeżeli np. ilość tlenu jest niewystarczająca do całkowitego spalania magnezu, to reakcji ulegnie tylko taka część magnezu, aby spełnione było prawo stałych stosunków wagowych. W praktyce chemicznej stałość składu stanowi ważny dowód czystości związku chemicznego.

Przykład 4. Fosfor spalany w tlenie reaguje z nim w stosunku wagowym jak 1 : 1,29. Obliczyć ile gramów fosforu ulegnie spalaniu w naczyniu zamkniętym, w którym znajduje się 15 g fosforu i 10 g tlenu ?

Rozwiązanie. Ponieważ 1 g fosforu reaguje z 1,29 g tlenu, to do całkowitego spalenia 15 g fosforu potrzebne byłoby $15 \cdot 1,29 = 19,35$ g tlenu. Tlenu jest w naczyniu mniej (10 g), a zatem przereaguje tylko część fosforu, x g. Można więc zapisać proporcję:

$$1 \text{ g} : 1,29 \text{ g} = x : 10 \text{ g}.$$

Stąd $x = 7,76$ g. A więc w naczyniu pozostanie $15 - 7,76 = 7,24$ g nie spalonego fosforu.

3. Prawa gazowe

Stan fizyczny materii w stanie gazowym opisują czynniki zwane parametrami stanu gazu. Czynniki te to ciśnienie (p), objętość (V), temperatura (t - w skali Celsjusza, T - temperatura bezwzględna, gdzie $T = t + 273,15$) oraz skład (np. liczba cząsteczek, stężenie, itp.). Zmiana jednego z parametrów układu, będącego w stanie równowagi, powoduje przeciwdziałanie układu dążącego do uzyskania nowego stanu równowagi, a tym samym zmiany pozostałych parametrów. Zależności matematyczne pomiędzy parametrami stanu gazowego opisywane są przez **prawa gazowe** (prawa przemian izotermicznej, izobarycznej i izochorycznej).

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

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \quad (3)$$

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

Ponieważ objętość gazu w warunkach normalnych: $V_0 = V_0^m \cdot n$, gdzie V_0^m to objętość 1 mola gazu (objętość molowa), która dla wszystkich gazów doskonałych w **warunkach normalnych** wynosi $0,0224 \text{ m}^3$ ($22,4 \text{ dm}^3$), a n oznacza liczbę moli, to:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p_0 \cdot V_0^m \cdot n}{T_0} = R \cdot n \quad (4)$$

oraz:
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5)$$

Równanie (5) znane jest jako **równanie Clapeyrona**, a wyrażenie:

$$R = \frac{p_0 \cdot V_0^m}{T_0} \quad (6)$$

jest wielkością stałą i nosi nazwę **uniwersalnej stałej gazowej**. Obliczona na podstawie tych wielkości wartość liczbową stałej gazowej R (z zastosowaniem jednostek w układzie SI) wynosi $8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Zastosowanie innych jednostek ciśnienia i objętości spowoduje otrzymanie innych wartości liczbowych stałej gazowej.

Równanie Clapeyrona przedstawić można w kilku innych formach, np.:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (7)$$

oraz

$$p = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot M} = d \cdot \frac{R \cdot T}{M} \quad (8)$$

w których wykorzystano zależności na liczbę moli $n = m/M$ oraz gęstość gazu $d = m/V$. We wzorach tych m oznacza masę, a M masę molową gazu.

Przykład 5. Jaką objętość zajmie 20 g dwutlenku siarki pod ciśnieniem $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i w temperaturze 300 K ?

Rozwiązanie. Objętość gazu można obliczyć z przekształconej formy równania (7):

$$V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} = \frac{0,02 \text{ kg} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 300 \text{ K}}{0,064 \text{ kg/mol} \cdot 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2,6 \text{ dm}^3$$

Prawo stosunków objętościowych (Gay-Lussac, 1808):

Objętości substancji gazowych wchodzących w reakcję chemiczną lub tworzących się w reakcji, mierzone w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury pozostają do siebie jak proste liczby całkowite.

Prawo stałych stosunków objętościowych zostało uzasadnione przez Avogadro (1811), który w swojej hipotezie podał, że:

W jednakowych objętościach różnych gazów znajdujących się w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury znajdują się te same ilości cząsteczek.

Ważny wniosek wynikający z prawa Avogadra dotyczy objętości molowych substancji gazowych. Objętości jednego mola różnych gazów w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury są takie same. **W warunkach normalnych ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $273,15 \text{ K}$) objętość molowa gazu doskonałego wynosi $22,4 \text{ dm}^3$.** Gazy rzeczywiste wykazują w większym lub mniejszym stopniu odchylenia od tej wartości, tym niemniej dla celów obliczeniowych przyjmuje się, że objętość dowolnego gazu rzeczywistego w warunkach normalnych wynosi w przybliżeniu $22,4 \text{ dm}^3$.

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

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

Przykład 7. Obliczyć masę $2,8 \text{ dm}^3$ gazowego siarkowodoru H_2S odmierzonego w warunkach normalnych.

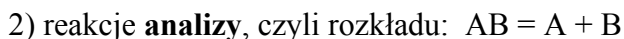
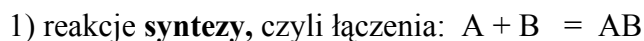
Rozwiązanie. Objętość molowa siarkowodoru w warunkach normalnych $22,4 \text{ dm}^3$. Wynika z tego, że $2,8 \text{ dm}^3$ siarkowodoru stanowi $2,8 \text{ dm}^3 : 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 0,125$ mola. Masa molowa siarkowodoru wynosi 34 g/mol. A więc masa 0,125 mola siarkowodoru wynosi:

$$0,125 \text{ mola} \cdot 34 \text{ g/mol} = 4,25 \text{ g.}$$

4. Reakcje chemiczne i sposoby ich opisu (równania reakcji)

Cechą charakterystyczną przemian fizycznych i fizykochemicznych jest to, że nie kreują one nowych substancji, a więc nie powodują zmiany składu materii. W odróżnieniu od nich **przemiany chemiczne** są to procesy, w których substancje ulegają przemianom prowadzącym do powstania nowych substancji o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych. **Reakcja chemiczna** jest to przemiana jednych substancji w inne, związana z powstawaniem, rozerwaniem lub przekształcaniem wiązań chemicznych. Substancje, które wchodzi w reakcje nazywane są **substratami**, natomiast substancje które powstają w trakcie reakcji zwane są **produktami** reakcji (ogólnie substancje reagujące noszą nazwę **reagentów**).

Substancje chemiczne reagują, zgodnie z prawem stosunków stałych i stosunków wielokrotnych, w ściśle określonych stosunkach wagowych. Reakcje chemiczne można klasyfikować na różne sposoby, w zależności od obranego kryterium. Najstarsza i najbardziej ogólna klasyfikacja wyróżnia trzy podstawowe typy reakcji chemicznych:



Najistotniejszym merytorycznie jest natomiast podział reakcji na dwa zasadnicze typy:

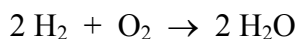
- 1) reakcje przebiegające bez wymiany elektronów pomiędzy reagującymi substancjami (bez zmiany wartościowości atomów lub jonów)
- 2) reakcje, w których zachodzi wymiana elektronów między partnerami, nazywane reakcjami utleniania i redukcji (redoks).

Najprostszym, a jednocześnie możliwie pełnym sposobem opisu reakcji chemicznej jest **równanie chemiczne**. Wyraża ono w skrócony, symboliczny sposób reakcję chemiczną. W równaniu zakodowane są w postaci liczb, symboli i wzorów nie tylko substraty i produkty reakcji, ale także sam akt przemiany (w niektórych przypadkach równanie reakcji podaje również mechanizm reakcji). Tym niemniej równania chemiczne mają przede wszystkim *sens matematyczny*, spełniają postulat równości mas obu stron równania oraz podają ogólny bilans reakcji. Aby równanie chemiczne było pełne, musi spełniać trzy warunki:

- 1) musi być zgodne z doświadczeniem, tzn. musi określać jakie substancje zanikają (substraty), a jakie powstają (produkty),
- 2) musi być zgodne z prawem zachowania masy (ponieważ masa nie może zniknąć ani też powstać z niczego, jeżeli jeden atom znika z jednej substancji to musi on wystąpić w innej),
- 3) musi być zgodne z zasadą zachowania ładunku elektrycznego.

Równanie chemiczne, oprócz bilansu ilości atomów i ładunku, podawać może inne użyteczne informacje dotyczące na przykład efektu energetycznego reakcji (Q ze znakiem $+$ oraz $\Delta H < 0$ oznaczają reakcje egzoenergetyczne tzn. przebiegające z wydzieleniem energii do otoczenia; Q ze znakiem $-$ oraz $\Delta H > 0$ oznaczają reakcje endoenergetyczne, czyli z pobraniem energii z otoczenia), przebiegu reakcji pod wpływem katalizatora, podwyższonej temperatury, ciśnienia itp. (te informacje podane są na ogół nad strzałką reakcyjną). Za pomocą odpowiednio skierowanych pionowych strzałek oznaczać można wydzielanie się osadów (zwrot do dołu) lub substancji lotnych (zwrot do góry). W niektórych przypadkach (szczególnie w równaniach termochemicznych) podane są stany skupienia reagentów.

Różne sposoby interpretacji równania chemicznego podano poniżej na przykładzie reakcji syntezy (łączenia):



Informacje możliwe do odczytania:

1. Wodór reaguje z tlenem i powstaje woda.
2. Z dwóch cząsteczek wodoru i jednej cząsteczki tlenu powstają dwie cząsteczki wody.
3. Dwa mole cząsteczek wodoru i mol cząsteczek tlenu reagując ze sobą tworzą dwa mole cząsteczek wody.
4. 4 g wodoru łączą się z 32 g tlenu i powstaje 36 g wody.
5. Ilości wagowe wszystkich reagentów w reakcji syntezy wody mają się do siebie jak:

$$m_{\text{wodoru}} : m_{\text{tlenu}} : m_{\text{wody}} = 1 : 8 : 9$$

6. Z $44,8 \text{ dm}^3$ wodoru i $22,4 \text{ dm}^3$ tlenu w warunkach normalnych powstają $44,8 \text{ dm}^3$ pary

wodnej (stosunki objętościowe wszystkich reagentów w reakcji syntezy wody wynoszą:

$$V_{\text{wodoru}} : V_{\text{tlenu}} : V_{\text{wody}} = 2 : 1 : 2)$$

7. Reakcja jest nieodwracalna.

PYTANIA I ZADANIA

1. Środek znieczulający o nazwie anestetyna jest estrem etylowym kwasu p-aminobenzoesowego o wzorze $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-COOC}_2\text{H}_5$. Obliczyć stosunek masowy pierwiastków w tym związku.
2. Obliczyć bezwzględną masę: a) 1 atomu azotu ^{14}N b) 1 cząsteczki SO_3 .
3. Obliczyć względne masy cząsteczkowe związków, których pojedyncze cząsteczki posiadają następujące masy: a) $2,83 \cdot 10^{-23}$ g; b) $13,23 \cdot 10^{-23}$; c) $5,15 \cdot 10^{-22}$ g.
4. Cukier krwi, glukoza ma wzór $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Obliczyć ile moli węgla, ile atomów wodoru i ile gramów tlenu zawiera 5,0 g próbka glukozy.
5. W ciągu roku w dużym mieście powstaje $9 \cdot 10^6$ kg tlenku węgla(II), który jest jednym z najbardziej toksycznych składników spalin samochodowych. Obliczyć, ile moli stanowi ta ilość gazu?
6. Pastylka o masie 50 mg zawiera 26,7 mg aspiryny $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, leku przeciwbólowego. Ile gramów węgla znajduje się w pastylce o masie 0,4 g?
7. Jaką część mola stanowi 1000 atomów ?
8. Ile gramów wapnia należy odważyć, aby próbka zawierała tyle samo atomów co 3 g węgla ?
9. Ile: a) cząsteczek, b) atomów, c) moli atomów tlenu, d) atomów tlenu, e) gramów tlenu, f) atomów azotu, g) moli atomów azotu zawierają 2 mole NO_2 ?
10. Ile atomów znajduje się w 100 g Na_3PO_4 ?
11. Ile jonów sodowych zawierają 2 mole Na_2SO_4 ?
12. Ile moli jonów wapnia i ile atomów wodoru zawiera 131,4 g uwodnionego chlorku wapnia $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Ile cząsteczek wody znajduje się w tej masie związku ?
13. Samiczki wielu insektów wydzielają feromony o wzorze sumarycznym $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$, które przyciągają samczyki. Samczyk reaguje po wchłonięciu $1 \cdot 10^{-12}$ g feromonu. Ile cząsteczek feromonu zawiera taka dawka?
14. Benzoosan sodu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) jest często stosowany jako środek konserwujący (E211) w ilości 0,15 g na 1 kg produktu. Obliczyć liczbę cząsteczek tego związku w 250 g soku owocowego.
15. Paracetamol ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$) w postaci syropu zawiera 120 mg leku w 5 ml syropu. Obliczyć liczbę cząsteczek tego leku zawartą w 100 cm^3 syropu.
16. Jaka liczba cząsteczek wody znajduje się w 120 g uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?
17. Lit reaguje z tlenem w stosunku masowym jak 0,87 : 1. Obliczyć ile gramów tlenu litu powstanie po całkowitym spalaniu 4,62 g litu ?
18. Obliczyć masę oraz liczbę cząsteczek w próbce tlenu o objętości 40 dm^3 w 25°C i pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^6$ Pa.
19. Mieszaninę tlenu i wodoru o objętości 250 cm^3 (warunki normalne) spalono, a powstała para wodna uległa wykropleniu. Po reakcji pozostało 25 cm^3 wodoru. Obliczyć skład mieszaniny przed reakcją (w cm^3 i w procentach objętościowych).
20. Obliczyć jaką objętość w warunkach normalnych zajmuje mieszanina zawierająca 16 g tlenu, 69 g NO_2 i 10 g neonu.
21. Ile atomów Li i ile dm^3 O_2 (warunki normalne) należy użyć, aby otrzymać 14,94 g Li_2O ?
22. Która z wymienionych substancji: a) H_2 , b) SO_3 , c) HBr , d) N_2 w warunkach normalnych zawiera największą liczbę atomów w 1 dm^3 ?

Rozdział 2

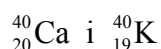
STRUKTURA ELEKTRONOWA PIERWIASTKÓW

Według współczesnej wiedzy o Wszechświecie materia zbudowana jest z atomów. Jak już było podane wcześniej (rozdział 1) atom składa się z jądra atomowego oraz elektronów. Jądro atomowe skupia niemal całą masę atomu. W skład jądra atomowego wchodzi protony i neutrony, zwane ogólnie **nukleonami**. Proton posiada jednostkowy ładunek dodatni (+1), zaś neutron jest elektrycznie obojętny. Liczba protonów w jądrze atomowym zwana jest *liczbą atomową* (Z). Liczba atomowa jest podstawą definicji pierwiastka i decyduje o jego położeniu w układzie okresowym oraz o właściwościach fizycznych i chemicznych. Ponieważ atom jest elektrycznie obojętny, dodatni ładunek jądra musi być równoważony przez ujemny ładunek elektronów. Zatem liczba elektronów (o jednostkowym ładunku ujemnym), znajdujących się w strefie pozajądrowej, musi być równa liczbie protonów w jądrze. Suma protonów i neutronów zwana jest *liczbą masową* (A). Zatem liczba neutronów w jądrze wynosi $A - Z$.

Aby jednoznacznie określić dany atom, obok symbolu pierwiastka (E) podaje się zazwyczaj w lewym dolnym rogu wartość liczby atomowej (Z), zaś w lewym górnym – wartość liczby masowej (A): ${}^A_Z E$. Tak więc zapis: ${}^{23}_{11}\text{Na}$ oznacza, iż w rozpatrywanym atomie sodu jądro atomowe zawiera 11 protonów oraz $23 - 11 = 12$ neutronów. W strefie poza jądrem znajduje się 11 elektronów.

Atomy tego samego pierwiastka (o tej samej liczbie atomowej) mogą różnić się liczbą neutronów i noszą nazwę *izotopów* np.: ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ oraz ${}^{37}_{17}\text{Cl}$

Atomy różnych pierwiastków o tej samej liczbie masowej zwane są *izobarami* np.:



W atomach siły przyciągania pomiędzy jądrem atomowym i elektronami oraz siły odpychania między elektronami są zrównoważone i dlatego atom jest względnie trwały.

Zgodnie z elektronową teorią budowy atomu stan energetyczny elektronu w atomie opisany jest za pomocą czterech liczb kwantowych.

Główna liczba kwantowa (n) określa energię elektronu w atomie. Przyjmuje wartości kolejnych liczb naturalnych 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Wszystkie elektrony o tej samej liczbie n należą do tej samej powłoki lub warstwy elektronowej. Wartościom głównej liczby kwantowej 1, 2, 3, 4 ... 7 przyporządkowane są symbole powłok odpowiednio K, L, M, N, O, P, Q.

Poboczna liczba kwantowa (l) określa rodzaj podpowłoki elektronowej (podpoziomu), na której znajduje się elektron, a zarazem określa rodzaj **orbitalu**, występującego w danej

podpowłoce. Z fizycznego punktu widzenia **orbital określa przestrzeń, gdzie prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest największe**. Poboczna liczba kwantowa przyjmuje wartości liczb całkowitych od **0** do **(n-1)**, np. 0, 1, 2, 3, a zatem przybiera tyle wartości, ile wynosi główna liczba kwantowa. W symbolice literowej podpoziomy energetyczne oznacza się odpowiednio: **s, p, d, f**. Orbitale *s, p, d i f* różnią się między sobą kształtem. Orbital *s* ma kształt kulisty, orbital *p* posiada kształt ósemki obrotowej, zaś kształt chmur elektronowych *d* i *f* jest bardziej skomplikowany. Poboczna liczba kwantowa obok głównej liczby kwantowej wpływa na energię elektronu w atomie.

Magnetyczna liczba kwantowa (m) określa zachowanie się orbitalu w polu magnetycznym i przyjmuje wartości: $-l \dots 0 \dots +l$, zatem przybierać może $(2l + 1)$ wartości. Liczba wartości, jaką może przybierać magnetyczna liczba kwantowa, określa liczbę orbitali, znajdujących się w ramach danej podpowłoki. Elektrony o tych samych wartościach trzech liczb kwantowych *n, l i m* należą do tego samego poziomu orbitalnego, w skrócie – orbitalu. Z matematycznego punktu widzenia **orbital jest funkcją falową**, czyli kombinacją pierwszych trzech liczb kwantowych.

Spinowa liczba kwantowa (s), nazywana spinem, określa w uproszczeniu tzw. kręt elektronu i przyjmuje wartości $+1/2$ i $-1/2$. Jej sens fizyczny jest złożony.

Zgodnie z zasadą, zwaną *zakazem Pauliego*, w atomie nie mogą znajdować się elektrony o jednakowych czterech liczbach kwantowych. Jeżeli dwa elektrony posiadają trzy liczby kwantowe jednakowe, czyli znajdują się na jednym poziomie orbitalnym (orbitalu), muszą różnić się liczbą spinową. Wynika z tego, iż na jednym orbitalu mogą znajdować się najwyżej dwa elektrony, różniące się spinem.

Na podstawie zakazu Pauliego można łatwo obliczyć maksymalną liczbę elektronów, mogących znajdować się na poszczególnych powłokach i podpowłokach wybranego atomu.

Dla elektronów pierwszej warstwy, **n = 1, l = 0 i m = 0**. Zatem w warstwie tej mogą znajdować się najwyżej dwa elektrony na podpowłoce (i orbitalu) *s*, różniące się spinem. Dla elektronów drugiej warstwy, **n = 2**; zatem **l** może przyjmować wartości **l = 0 i 1** (podpowłoki *s* i *p*). Dla **l = 0** (podwarstwa *s*) wartość **m = 0** (2 elektrony), zaś dla **l = 1** (podwarstwa *p*) magnetyczna liczba kwantowa może przybierać wartości: **m = -1, 0, +1**. Tak więc w podwarstwie *p* może znajdować się maksymalnie 6 elektronów na trzech orbitalach. Podobnie można wykazać, że w trzeciej warstwie może znajdować się najwyżej 18 elektronów na trzech podpowłokach i dziewięciu orbitalach, zaś na czwartej 32 elektrony na czterech podpowłokach i szesnastu orbitalach.

Dla danej liczby kwantowej **n** liczba podpowłok wynosi **n** (tzn. **l** przyjmuje **n** wartości),

liczba orbitali w danej podpowłoce jest równa $2l + 1$. Maksymalna liczba orbitali dla danej liczby kwantowej n wynosi n^2 , zaś liczba stanów kwantowych (elektronów) wynosi $2n^2$.

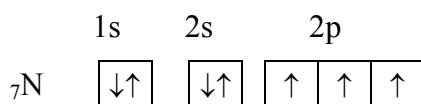
podpowłoka l :	0	1	2	3
symbol podpowłoki:	s	p	d	f
liczba orbitali:	1	3	5	7
maksymalna liczba elektronów:	2	6	10	14
(stanów kwantowych)				

Elektrony zapełniają podpowłoki zgodnie z zasadą wzrastającej energii. Należy przy tym podkreślić, iż w atomach wieloelektronowych o wartości energii decydują dwie liczby kwantowe: główna (n) i poboczna (l). W obrębie każdej powłoki wartość energii wzrasta w kolejności: $s < p < d < f$.

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

Określenie konfiguracji elektronowej atomu polega na przypisaniu elektronom atomu danego pierwiastka dwóch liczb kwantowych: głównej (n) i pobocznej (poprzez podanie symbolu podpowłoki – s, p, d, f). W zapisie podpowłoki cyfra przed symbolem literowym oznacza wartość głównej liczby kwantowej, a odpowiednia litera określa wartość pobocznej liczby kwantowej. Indeks u góry po prawej stronie symbolu wyraża liczbę elektronów należącą do danej podpowłoki. Na przykład zapis: $4p^3$ oznacza, iż $n = 4, l = 1$, zaś liczba elektronów w rozpatrywanej podpowłoce wynosi 3 .

Jeżeli w opisie graficznym orbitale s, p, d i f oznaczy się za pomocą odpowiednich „kwadracików”, (tzw. zapis klatkowy), zaś elektrony za pomocą „strzałek”, wówczas otrzymuje się sposób zapisu stanów energetycznych elektronów w atomie, uwzględniający cztery liczby kwantowe każdego elektronu. Zwrot strzałek wskazuje na znak spinu. Na przykład strukturę elektronową azotu można przedstawić graficznie jako:



Rozkład elektronów w poszczególnych warstwach i podwarstwach nazywa się **konfiguracją elektronową** pierwiastka. Kolejność zapełniania podpowłok, zgodnie z zasadą wzrastającej energii, jest następująca: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 5f$.

Poniżej podano przykładowo konfiguracje elektronowe atomów wybranych pierwiastków:

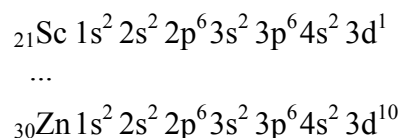
${}_1\text{H}$	$1s^1$	${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$
${}_2\text{He}$	$1s^2$	${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$
${}_4\text{Be}$	$1s^2 2s^2$	${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$
${}_5\text{B}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	${}_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ lub:
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$		$[\text{Ne}] 3s^1$

Atom pierwiastka następnego okresu (w tym przypadku sodu) rozpoczyna rozbudowę kolejnej powłoki elektronowej.

W układzie okresowym pierwiastki ułożone są według wzrastającej liczby atomowej, czyli liczby protonów w jądrze atomowym. Gdy atom jest elektrycznie obojętny, liczba elektronów jest równa liczbie protonów, zatem można twierdzić, iż w układzie okresowym kolejność pierwiastków odpowiada wzrastającej liczbie elektronów w ich atomach.

Pierwiastki pierwszych trzech okresów należą do tzw. grup głównych i zabudowują podpowłoki **s** i **p**, skąd pochodzi ich nazwa - pierwiastki bloku **s** oraz **p**.

W okresie **czwartym i piątym** oprócz pierwiastków bloku **s** i **p** pojawiają się pierwiastki bloku **d**, które zabudowują podpowłokę **d** przedostatniej powłoki. Pierwiastki te zwane są **pierwiastkami grup pobocznych** lub **przejściowymi**. Strukturę elektronową pierwszego i ostatniego pierwiastka tej grupy, a znajdujących się w czwartym okresie można przedstawić następująco:



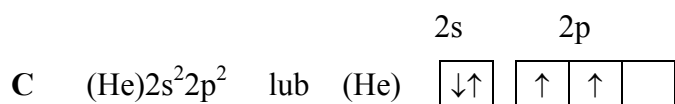
Należy przy tym pamiętać, iż w większości przypadków zamiast struktur: $ns^2(n-1)d^4$ oraz $ns^2(n-1)d^9$ pojawiają się odpowiednio struktury: $ns^1(n-1)d^5$ oraz $ns^1(n-1)d^{10}$, jako symetryczne, trwalsze, korzystniejsze energetycznie. Tak więc strukturę atomu chromu można w skrócie przedstawić następująco: ${}_{24}\text{Cr} (\text{Ar}) 4s^1 3d^5$, zaś miedzi: ${}_{29}\text{Cu} (\text{Ar}) 4s^1 3d^{10}$.

W **szóstym i siódmym** okresie pojawiają się jeszcze dodatkowo pierwiastki bloku **f**, które zabudowują podpowłokę **f** trzeciej od końca powłoki tj. **(n-2)f**. Pierwiastki te zwane są **lantanowcami** i **aktynowcami** – w większości układów okresowych są one wydzielone w dwa oddzielne szeregi, umieszczone w dolnej części układu okresowego.

Liczba elektronów w **zewnętrznej powłoce**, zwanej **walencyjną**, dla pierwiastków grup głównych równa jest numerowi grupy, w której dany pierwiastek się znajduje. Numer okresu wskazuje na najwyższą wartość głównej liczby kwantowej, lub ilość powłok elektronowych w atomie danego pierwiastka. W przypadku pierwiastków grup pobocznych do elektronów walencyjnych zalicza się często elektrony **(n-1)d** i **ns**.

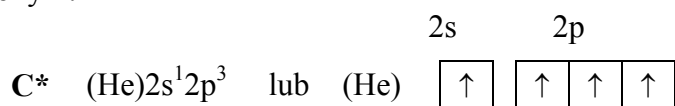
Podane struktury elektronowe atomów dotyczą tzw. **stanu podstawowego**, czyli stanu o najniższej energii.

W stanie **wzbudzonym**, elektrony w ramach danej powłoki ulegają „przeniesieniu” na wyższe poziomy energetyczne, np. z podpowłoki **s** na **p** lub z **s** i **p** na **d**. W stanie wzbudzonym atom zawiera większą liczbę niesparowanych elektronów, które mogą wziąć udział w tworzeniu większej liczby wiązań atomowych. Na przykład w stanie podstawowym struktura elektronowa atomu węgla przedstawia się następująco:



(w atomie znajdują się dwa niesparowane elektrony),

zaś w stanie wzbudzonym:



(cztery elektrony niesparowane).

W wyniku oderwania jednego lub więcej elektronów z **ostatniej powłoki** powstają **kationy**, np.:

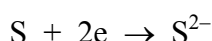


Struktura elektronowa powstałego kationu, w przypadku pierwiastków grup głównych, jest często identyczna ze strukturą elektronową gazu szlachetnego, kończącego poprzedni okres (w tym przypadku neonu): $\text{Mg}^{2+}: 1s^22s^22p^6$. Kationy uzyskują w ten sposób *dublet* lub *oktet elektronowy*.

Jeżeli powłoka walencyjna zawiera elektrony w podwarstwie **s** i **p**, to jako pierwsze odrywają się elektrony o wyższej energii, czyli z podpowłoki **p**. Stąd np. kation As^{3+} posiada strukturę $(\text{Ar})4s^23d^{10}$.

W przypadku pierwiastków grup pobocznych tworzenie się kationu związane jest z oderwaniem elektronów najpierw z podpowłoki **ns**, a dopiero później z podpowłoki **(n-1)d**. Tak więc strukturę kationu Fe^{3+} można przedstawić jako: $(\text{Ar})3d^5$.

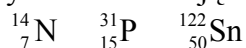
W wyniku przyłączenia jednego lub dwóch elektronów do obojętnego atomu powstają **aniony**, np:



Podczas tworzenia się anionu elektrony ulegają przyłączeniu do niezapełnionej podpowłoki, aż do uzyskania konfiguracji najbliższego gazu szlachetnego, kończącego dany okres (w tym przypadku argonu): $\text{S}^{2-}: 1s^22s^22p^63s^23p^6$ lub $(\text{Ne})3s^23p^6 = (\text{Ar})$.

PYTANIA I ZADANIA

1. Określić liczbę cząstek elementarnych oraz skład jądra atomowego nuklidów:



2. Uzasadnić, dlaczego w czwartej powłoce mogą znajdować się maksymalnie 32 elektrony.
3. Podać zapis „klatkowy” obrazujący strukturę elektronową powłoki walencyjnej w atomie azotu i chloru w stanie podstawowym.
4. Która podpowłoka atomu Ag posiada wyższą energię: 5s czy 4d ? Określ wartości głównej i pobocznej liczby kwantowej dla każdej z podpowłok.
5. Które z nuklidów o następujących symbolach: a) ${}^{37}_{17}\text{E}$ b) ${}^{40}_{20}\text{E}$ c) ${}^{40}_{19}\text{E}$ d) ${}^{36}_{18}\text{E}$ e) ${}^{40}_{18}\text{E}$
- są izobarami
- zawierają jednakową liczbę: - elektronów, - protonów, - neutronów, - nukleonów ?
6. Które z podanych cząstek posiadają jednakową konfigurację elektronową:
 Cr , Fe^{2+} , Co^{3+} , Br^- , Kr , Rb^+ , Sr^{2+} , Zn , As^{3+}
7. Podać 4 cząstki, posiadające konfigurację argonu (Ar).
8. Masa atomowa radu (Ra) wynosi 226,03 u, a liczba atomowa 88. Który z podanych wniosków nie wynika z tej informacji:
a) jądro atomu radu zawiera 138 neutronów, b) nuklid radu ${}^{226}\text{Ra}$ zawiera 138 neutronów,
c) dowolny nuklid radu zawiera 88 elektronów ?
9. Ile różnych wartości energii w atomie wieloelektronowym odpowiada stanom kwantowym:
a) pierwszej powłoki, b) drugiej powłoki, c) dwóch pierwszych powłok ?
10. Odszukać w układzie okresowym pierwiastki o następującej konfiguracji elektronowej:
a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
b) $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$
c) $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$
11. Ile poziomów orbitalnych zawiera czwarta powłoka ?

Rozdział 3

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW

Pierwszą pełniejszą tablicę pierwiastków, w której zostały one ułożone według wzrastającej masy atomowej przedstawił w 1869 r. **Dymitr Mendelejew**. W tablicy tej poziome szeregi tworzyły kolejne **okresy**, w pionowych kolumnach, zwanych **grupami**, występowały pierwiastki o podobnych właściwościach chemicznych. Kryterium rosnącej masy atomowej, na podstawie której została ona ułożona, wymagało kilku przestawień (K – Ar, Co - Ni, Te – I), tak więc kryterium to okazało się zawodne.

Po odkryciach Moseleya i wyznaczeniu liczb atomowych stało się jasne, że o kolejności pierwiastków w układzie okresowym decyduje liczba atomowa, czyli liczba protonów w jądrze, która dla obojętnego atomu jest równa liczbie elektronów. Jest ona charakterystyczna dla danego pierwiastka, natomiast masa atomowa jest dodatkowo zależna od składu mieszaniny izotopów, w postaci której występuje dany pierwiastek w przyrodzie. Gdy pierwiastki zostaną ułożone w kolejności wzrastającej liczby atomowej, następuje periodyczne powtarzanie się właściwości chemicznych i częściowo fizycznych. Tak sformułowane prawo nosi nazwę **prawa okresowości**.

Pierwiastki zawierające w warstwie walencyjnej jeden elektron s (ns^1) tworzą grupę 1 – **litowców**, pierwiastki mające dwa elektrony s (ns^2) tworzą grupę 2 – **berylowców**. Pierwiastki obu tych grup tworzą **blok s**. Pierwiastki mające trzy elektrony w ostatniej warstwie (ns^2p^1) to grupa 13 – **borowce** rozpoczynające **blok pierwiastków p**. Kolejne grupy z tego bloku to grupa 14 – **węglowce** (ns^2p^2), 15 – **azotowce** (ns^2p^3), 16 – **tlenowce** (ns^2p^4), 17 – **fluorowce** (ns^2p^5) i **helowce**, albo gazy szlachetne (ns^2p^6) - grupa 18. Jak wynika z powyższego zestawienia, nazwy grup wywodzą się od pierwszego pierwiastka danej grupy. W sumie pierwiastki bloku s i p to **pierwiastki grup głównych**. Pewną niekonsekwencją takiego podziału jest to, że hel, pierwszy pierwiastek grupy 18, został umieszczony w bloku p, mimo, że jego elektrony walencyjne znajdują się na orbitalu typu s. Traktując rzecz formalnie należałoby go umieścić nad berylem, co pozostawałoby w rażącej sprzeczności z jego właściwościami fizycznymi i chemicznymi.

Pierwiastki grup 3 – 12 tworzą **blok d**, inaczej **blok pierwiastków przejściowych**. Atomy tych pierwiastków w zewnętrznej powłoce elektronowej n posiadają jedną podpowłokę s zajęta przez 2 lub 1 elektron. Kolejne elektrony uzupełniają wewnętrzną (n-1) podpowłokę d, która może zawierać do 10 elektronów.

Na dole tablicy znajdują się dwa szeregi po 14 pierwiastków każdy, tworzące **blok f**,

zwane **lantanowcami** i **aktynowcami**. Elektrony walencyjne większości z tych pierwiastków umieszczone są również na orbitalach f warstwy trzeciej od końca.

W ścisłym związku ze strukturą elektronową pierwiastków, a więc również z położeniem w układzie okresowym, pozostają takie wielkości, jak promienie atomowe i jonowe, energia jonizacji, energia elektronopowinowactwa i elektryczność. Są to wielkości zmieniające się okresowo, które w zasadniczy sposób decydują o właściwościach chemicznych i fizycznych danego pierwiastka.

Promienie atomów i jonów

Promienie atomów zmieniają się w zakresie $30 \div 220$ pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Ich wielkość zależy od liczby powłok elektronowych, ładunku jądra oraz efektu przesłaniania (ekranowania), wywieranego przez powłoki elektronowe znajdujące się między jądrem i warstwą walencyjną. Zwiększenie liczby powłok powoduje wzrost promienia, któremu przeciwstawia się rosnące przyciąganie między jądrem i elektronami. Rośnie wówczas także efekt ekranowania. Zmiany promieni pierwiastków w grupach i okresach są wypadkową wszystkich tych czynników. I tak, w grupach głównych ze wzrostem liczby atomowej (przechodząc w dół grupy), promienie atomów rosną, gdyż decydującym czynnikiem jest zwiększająca się liczba powłok elektronowych. W grupach pobocznych, zmiana wielkości promienia atomów jest znacznie mniejsza (zwłaszcza przy przejściu od piątego do szóstego okresu).

W okresach promienie atomów ze wzrostem liczby atomowej (idąc w prawo układu okresowego) maleją aż do pierwiastków 17 grupy głównej (fluorowców). Rosnąca liczba protonów w jądrze atomu i liczba elektronów powoduje zwiększenie sił przyciągania. Wobec niezminiającej się liczby powłok daje to w efekcie zmniejszenie wartości promienia atomu.

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

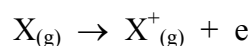
Promienie anionów prostych, takich jak F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , są zawsze większe od promieni macierzystych atomów. Jest to spowodowane przewagą ładunku elektronów nad ładunkiem jądra, co zwiększa ich wzajemne odpychanie, a jednocześnie proste aniony przyjmują konfigurację najbliższego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

Promienie kationów i anionów w grupach i okresach zmieniają się w taki sam sposób

jak promienie atomów.

Energia jonizacji

Energia jonizacji jest to energia, jakiej należy dostarczyć, aby od izolowanego atomu w stanie gazowym oderwać najluźniej związany elektron. Wielkość ta podawana jest w kJ/mol, kcal/mol, eV/atom. W schematycznym zapisie proces ten można przedstawić następująco:

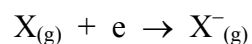


Ponieważ istnieje możliwość odrywania również następnych elektronów, mówi się o I, II, III itd. energii jonizacji. Wartości te dla danego pierwiastka rosną ze wzrostem liczby odrywanych elektronów. Dla celów porównawczych posługujemy się najczęściej wartościami I energii jonizacji.

Wartość energii jonizacji zależy przede wszystkim od promienia atomu i jest tym mniejsza, im większy jest promień atomu. I tak, w grupach głównych ze wzrostem liczby atomowej wartość energii jonizacji maleje, gdyż odrywany elektron jest położony coraz dalej od jądra. W okresach (z pewnymi wyjątkami), ze wzrostem liczby atomowej energia jonizacji rośnie do gazów szlachetnych włącznie. Tak więc najmniejsze wartości energii jonizacji w poszczególnych okresach mają pierwiastki grupy 1, które bardzo łatwo tworzą kationy. Podobną właściwość wykazują również atomy cięższych berylowców: *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Ra*. Największe wartości energii jonizacji, poza gazami szlachetnymi, wykazują pierwiastki położone w prawym górnym rogu układu okresowego.

Energia elektronopowinowactwa

Energia elektronopowinowactwa, lub (krócej) elektronopowinowactwo, mierzone jest wartością energii, jaka się wydziela podczas przyłączenia pierwszego elektronu do izolowanego atomu w stanie gazowym. Odpowiada to procesowi :



Stwierdzono, że jedynie przyłączenie pierwszego elektronu połączone jest z wydzielaniem energii, przyłączenie drugiego i dalszych elektronów jest procesem endotermicznym.

Elektroujemność

Powszechnie używaną wielkością, pozwalającą na porównywanie zdolności pierwiastka do oddawania i przyjmowania elektronów jest **elektroujemność**. Według definicji podanej przez Paulinga, elektroujemność jest to zdolność atomu danego pierwiastka do przyciągania wiążącej pary elektronowej w związku chemicznym. Ze wzrostem liczby atomowej wielkość

ta w grupach głównych maleje, w okresach rośnie do grupy 17 włącznie. Najsilniej elektroujemnymi pierwiastkami są: fluor (elektroujemność w skali Paulinga = 4,0), tlen (3,5) azot i chlor (po 3,0). Najmniejszą elektroujemność (0,7) posiada cez i frans. Zwraca uwagę pośrednia wartość elektroujemności wodoru (2,1), która pozostaje w ścisłym związku z możliwością tworzenia przez ten pierwiastek połączeń zarówno na I, jak i na -I stopniu utlenienia.

Różnice elektroujemności są także podstawą oceny charakteru wiązania tworzonego przez atomy różnych pierwiastków, co zostanie omówione w rozdziale V.

PYTANIA I ZADANIA

1. Który z dwóch promieni jest większy:
a) Cu^{2+} czy Cu^+ b) Ca czy Sc c) Na czy Al d) S czy S^{2-} e) F^- czy Cl^-
f) N czy O g) Br czy K h) Si czy Ge i) Mg^{2+} czy Ca^{2+} j) Cl czy Ar
2. Który proces wymaga dostarczenia największej energii:
a) $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+ + e$ b) $\text{Al}^+ \rightarrow \text{Al}^{2+} + e$ c) $\text{Br} + e \rightarrow \text{Br}^-$
3. Na podstawie położenia w układzie okresowym ułóż następujące pierwiastki według wzrastającej wartości energii jonizacji:
a) F, Cl, Br, I, K b) B, O, Ne, F, C c) Ar, Na, S, Si, Mg
4. Który z trzech atomów o podanych strukturach elektronowych wykazuje największą elektroujemność ?
a) $1s^2 2s^2 p^2$ b) $1s^2 2s^2 p^5$ c) $1s^2 2s^2$
5. Między jakimi pierwiastkami występuje największa różnica elektroujemności ?
6. Dlaczego chlor jest aktywniejszy od bromu ?
7. W związkach z jakimi pierwiastkami wodór będzie przyjmował stopień utlenienia -I ? Podaj przykłady takich związków.
8. Dlaczego fluor w związkach występuje wyłącznie na -I stopniu utlenienia, a chlor również na dodatnich stopniach utlenienia ? W połączeniach z jakimi pierwiastkami chlor przyjmuje dodatnie stopnie utlenienia ?

Rozdział 4

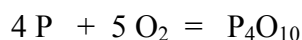
PODSTAWOWE TYPY ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

1. Tlenki

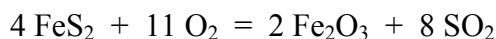
Tlenki są to dwuskładnikowe związki pierwiastków z tlenem, w których występuje on na stopniu utlenienia -II. Tlenki metali w ogromnej większości przypadków są ciałami stałymi (CaO, Al₂O₃, PbO), tlenki niemetalu występują najczęściej w stanie gazowym (CO₂, SO₂, NO), ale są wśród nich również ciecze (N₂O₃, SO₃) oraz ciała stałe (P₄O₁₀, SiO₂).

Do najważniejszych metod otrzymywania tlenków należą:

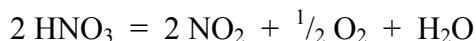
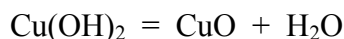
1. Bezpośrednia synteza, np.



2. Spalanie związków chemicznych, np.



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



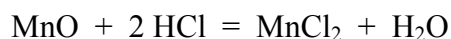
Jak wynika z powyższych przykładów, niektóre reakcje rozkładu przebiegają ze zmianą stopnia utlenienia pierwiastków, są to więc reakcje redoks, inne są prostymi reakcjami analizy.

Można dokonać podziału tlenków według różnych kryteriów. Najistotniejszy, z punktu widzenia ich właściwości chemicznych, jest podział na tlenki: zasadowe, kwasowe, amfoteryczne i obojętne.

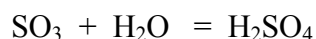
Tlenki zasadowe, to tlenki metali, które reagują z kwasami dając sole. Niektóre z tych tlenków (tlenki I i II grupy głównej, z wyjątkiem berylu) reagują również z wodą dając wodorotlenki, np.



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

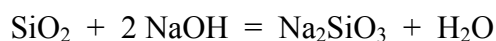


Tlenki kwasowe reagują z zasadami dając sole. Większość tlenków kwasowych rozpuszcza się w wodzie tworząc roztwory kwasów tlenowych, np.



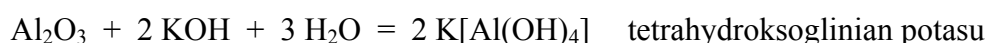
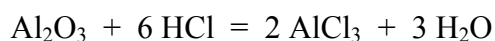
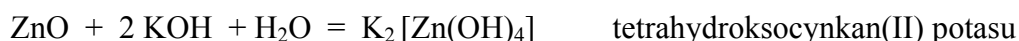
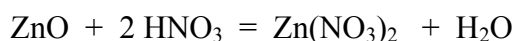
Nieliczna grupa tlenków kwasowych nie rozpuszcza się w wodzie, a jedynie w roz-

tworach mocnych zasad. Do tej grupy należą: SiO_2 , MoO_3 , WO_3 . Reakcją potwierdzającą kwasowy charakter SiO_2 jest np. reakcja:



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

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



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

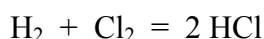
2. Kwasy i zasady

Według teorii Arrheniusa kwasy to substancje, które dysocjują w roztworze wodnym na jony wodorowe i aniony reszty kwasowej, zasady odszczepiają w tych warunkach kationy metali, lub kationy amonowe i aniony wodorotlenowe. Znacznie szersza jest teoria kwasów i zasad podana przez Brönsteda, tzw. teoria protonowa.

W ramach niniejszego tematu zostaną przypomniane informacje dotyczące kwasów i zasad cząsteczkowych, metod ich otrzymywania oraz czynników decydujących o ich mocy.

Metody otrzymywania kwasów:

1. Bezpośrednia synteza wodoru z niemetalem, np.



Metoda ta może być stosowana do otrzymywania większości kwasów beztlenowych.

2. Reakcja tlenku kwasowego z wodą, np.



W ten sposób można otrzymać wiele kwasów tlenowych, gdyż większość bezwodników

kwasowych jest rozpuszczalna w wodzie (wyjątki podane zostały przy omawianiu tlenków).

3. Reakcja soli z kwasem mocniejszym lub mniej lotnym w porównaniu z kwasem, od którego pochodzi sól. Warunki przebiegu takich reakcji, praktycznie nieodwracalnych, zostały omówione w części dotyczącej równowagi chemicznej. Poniżej podano przykłady takich reakcji:



oraz $\text{NaCl}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{steż.})} = \text{HCl}_{(\text{g})} + \text{NaHSO}_4$ (różnica w lotności kwasów)

Czynniki wpływające na moc kwasów

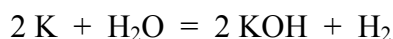
Moc kwasów tlenowych zależy od elektroujemności pierwiastka centralnego. Ze wzrostem stopnia utlenienia tego pierwiastka rośnie jego elektroujemność i moc kwasu tlenowego.

Moc kwasów beztlenowych jest uwarunkowana elektroujemnością i wielkością promienia atomu niemetalu, tworzącego kwas. W okresie decydującym czynnikiem jest elektroujemność w przypadku kwasów beztlenowych tej samej grupy układu okresowego, o ich mocy decyduje wielkość promienia atomu niemetalu. Wraz ze wzrostem promienia maleje energia wiązania w cząsteczce kwasu i rośnie jego moc.

Według teorii Arrheniusa zasady, to substancje, które dysocjują w roztworze wodnym z odszczepieniem jonów wodorotlenowych OH^- .

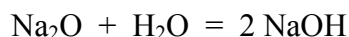
Metody otrzymywania zasad

1. Reakcja metalu silnie elektrododatniego z wodą, np.



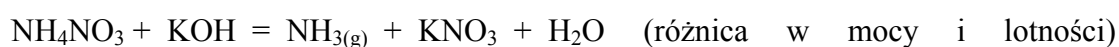
W temperaturze pokojowej z wodą reagują wszystkie litowce oraz berylowce (bez berylu i magnezu).

2. Reakcja tlenku metalu z wodą, np.



W ten sposób można otrzymać jedynie wodorotlenki I i II grupy głównej (poza wodorotlenkiem berylu).

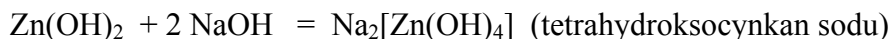
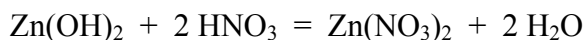
3. Reakcja soli z zasadą mocniejszą, lepiej rozpuszczalną lub trudniej lotną w porównaniu z zasadą, od której pochodzi sól, np.



Większość wodorotlenków metali jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Dobrze rozpuszczalnymi są jedynie wodorotlenki litowców, znacznie gorzej wapnia, strontu i baru (ich rozpuszczalność rośnie ze wzrostem liczby atomowej metalu).

Amfoteryczny charakter wodorotlenków

Niektóre wodorotlenki wykazują charakter amfoteryczny reagując zarówno z mocnymi kwasami, jak i zasadami z utworzeniem soli, np.

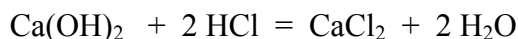


3. Sole

Sole proste złożone są z kationu metalu lub kationu amonu i anionu reszty kwasowej.

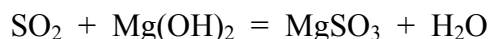
Ważniejsze metody otrzymywania soli

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

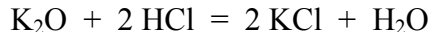


Jest to najbardziej uniwersalna metoda otrzymywania soli. Istota reakcji zobojętniania polega na łączeniu się jonów H^+ i OH^- z utworzeniem bardzo słabo zdysocjowanych cząsteczek wody.

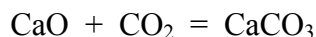
2. Reakcja tlenku kwasowego z zasadą, np.



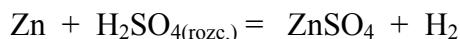
3. Reakcja tlenku zasadowego z kwasem, np.



4. Reakcja tlenku zasadowego z tlenkiem kwasowym, np.



5. Reakcja metalu z kwasem, np.

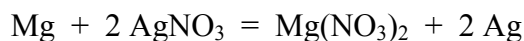


Możliwość zachodzenia tych reakcji oraz rodzaj powstających produktów zależą od położenia metalu w szeregu elektrochemicznym oraz od właściwości kwasu użytego do reakcji.

6. Reakcja metalu z niemetalem, np.



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

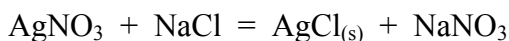


8. Reakcja niemetalu z zasadą, np.



9 i 10. Reakcje soli z kwasami i zasadami, podczas których powstają nowe sole. Warunki zachodzenia takich reakcji zostały już podane podczas omawiania metod otrzymywania kwasów i zasad.

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

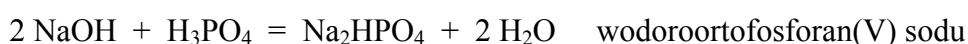
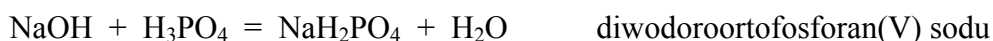


Rozpuszczalność popularnych soli w wodzie przedstawia przybliżone zestawienie:

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

Wodorosole i hydroksosole

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



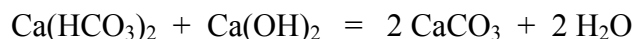
Wodorosole są z reguły lepiej rozpuszczalne w wodzie od soli obojętnych. Przykładowo, CaCO_3 jest trudno rozpuszczalny w wodzie, natomiast $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - dobrze. Wodorowęglany wapnia i magnezu powstają podczas wietrzenia skał wapiennych i występują w wodzie wodociągowej nadając jej tzw.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

Analogicznie, niecałkowite zobojętnienie zasad wielowodorotlenowych prowadzi do otrzymania hydroksosoli, np.



Hydroksosole są gorzej rozpuszczalne w wodzie od soli obojętnych. Często spotykaną hydroksosolą jest tzw. patyna, zielonkawy nalot pokrywający przedmioty miedziane poddane działaniu wilgotnego powietrza zawierającego dwutlenek węgla. Jest to węglan hydroksomiedzi(II) o wzorze $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Zarówno wodorow- jak i hydroksosole można przeprowadzić w sole obojętne wiążąc występujące w nich jony wodorowe lub wodorotlenowe przez dodanie zasady lub kwasu, np.



PYTANIA I ZADANIA

1. zilustrować reakcjami metody otrzymywania następujących kwasów: H_3PO_4 , HF , HNO_3 .
2. W jaki sposób można otrzymać kwas krzemowy z SiO_2 i wodorotlenek żelaza(II) z Fe ?
3. W podanych parach kwasów zaznaczyć, który jest mocniejszy i uzasadnić wybór:
a) H_2SO_3 , H_2SeO_3 b) H_2S , H_2Se c) HNO_3 , HNO_2 d) HBrO_3 , HIO_3
4. Przedstawić metody otrzymywania $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
5. Wymienić znane wodorotlenki o charakterze amfoterycznym. Dla dwóch podać reakcje wykazujące ich amfoteryczność.
6. Podać wszystkie możliwe reakcje otrzymywania $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i CrCl_3 .
7. Jakie nowe sole można otrzymać mając do dyspozycji: AgNO_3 , CuCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Li_2S , SrCl_2 , Na_2CO_3 . Podać cząsteczkowe i jonowe równania zachodzących reakcji.
8. Wymienić łatwo i trudno rozpuszczalne w wodzie siarczany, chlorki, węglany i siarczki.
9. Które z wymienionych substancji: CaO , ZnO , Cr_2O_3 , CuO , MgSO_4 , Na_2SiO_3 , BaCO_3 , Mn_2O_7 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{NaCr}(\text{OH})_4$, H_3PO_4 , K_2S , reagują :
a) z wodnym roztworem NaOH ,
b) z wodnym roztworem HCl
Podać zapisy zachodzących reakcji.
10. Nazwać następujące związki: KClO_3 , LiNO_2 , CuS , BaSO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, MnO_2 ,

Rozdział 5

WIĄZANIA CHEMICZNE

W oddzielnym atomie dowolnego pierwiastka każdy elektron znajduje się pod wpływem działania jądra tego atomu oraz pozostałych elektronów. Jeżeli dwa atomy zbliżają się do siebie to na elektrony jednego atomu będą dodatkowo oddziaływać elektrony i jądro drugiego atomu. Wskutek oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy elektronami i jądrami łączących się atomów wytwarzają się **wiązania chemiczne**. Tworzenie się odpowiednich wiązań chemicznych, a tym samym powstawanie związków chemicznych, można wyjaśnić dążeniem atomów do uzyskania konfiguracji elektronowej najbliższego dla danego pierwiastka gazu szlachetnego (*dublet* lub *oktet elektronowy*), przy czym spełnienie tej reguły nie jest warunkiem koniecznym, lecz ogólną tendencją, od której znane są wyjątki. Uzyskanie konfiguracji elektronowej najbliższego gazu szlachetnego związane jest z oddawaniem, przyjmowaniem lub u Wspólnianiem elektronów walencyjnych. Elektronowa teoria wiązań chemicznych jest jedynie uogólnieniem obserwowanych faktów, nie tłumaczy istoty zjawiska, tym niemniej pozwala w jednolity sposób wyjaśnić różne typy i liczby wiązań.

Proces tworzenia cząsteczki związku chemicznego musi być korzystny energetycznie. Oznacza to, że cząsteczka jest uboższa energetycznie niż wchodzące w jej skład oddzielne atomy. Charakter wiązania chemicznego i jego właściwości zależą od wielu czynników, przede wszystkim od różnicy elektroujemności atomów tworzących dane wiązanie, ich konfiguracji elektronowych, a także od rozmiarów łączących się atomów.

Wyróżnia się kilka rodzajów wiązań chemicznych, między innymi: **wiązanie jonowe**, **wiązanie kowalencyjne**, **kowalencyjne spolaryzowane**, **wiązanie koordynacyjne**. Taki podział należy traktować raczej jako podział formalny, gdyż nie ma w rzeczywistości wyraźnej granicy między poszczególnymi typami wiązań chemicznych.

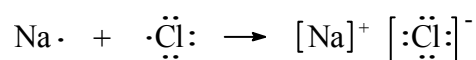
Wiązanie jonowe

Wiązanie jonowe, nazywane też *heteropolarnym*, powstaje wtedy, gdy atomy jednego z reagujących pierwiastków łatwo oddają elektrony, a atomy drugiego pierwiastka je przyjmują. Oznacza to, że ten typ wiązania występuje między atomami znacznie różniącymi się elektroujemnością. Jego istota polega na przekazaniu przez pierwiastek elektrododatni jednego lub kilku elektronów walencyjnych atomowi pierwiastka elektroujemnego.

Podczas tworzenia wiązania jonowego musi być spełniona zasada, że liczba elektronów oddanych przez atomy pierwiastka elektrododatniego jest równa liczbie elektronów pobra-

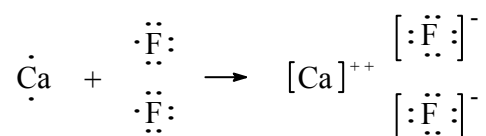
nych przez atomy pierwiastka elektroujemnego. Stąd ilościowe stosunki reagujących ze sobą atomów zależą od liczby elektronów walencyjnych pierwiastka elektrododatniego, jak i od liczby elektronów, które atom pierwiastka elektroujemnego może przyjąć, aby uzyskać trwałą konfigurację elektronową. Liczbę elektronów oddanych lub pobranych przez atom danego pierwiastka nazywa się *wartościowością elektrochemiczną* lub *elektrowartościowością*. Charakteryzuje ją znak „-” lub „+” oznaczający, że atom danego pierwiastka przyjął lub oddał elektrony.

Przykładem związku chemicznego o budowie jonowej jest chlorek sodu (NaCl), który można otrzymać w reakcji sodu z chlorem. Atom sodu (Na) wykazuje konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, a atom chloru (Cl) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Reakcja pomiędzy tymi pierwiastkami polega na oddaniu jednego elektronu przez elektrododatni atom Na i pobraniu go przez elektroujemny atom Cl, w wyniku czego powstaje kation Na^+ i anion Cl^- , przy czym każdy z jonów osiąga konfigurację najbliższego mu gazu szlachetnego, odpowiednio neonu (Ne) $1s^2 2s^2 2p^6$ i argonu (Ar) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Elektrowartościowość sodu wynosi więc +1, a chloru -1. Ponieważ atomy sodu i chloru osiągają trwałą konfigurację gazu szlachetnego, proces jest korzystny energetycznie a utworzone jony, dodatni i ujemny, przyciągają się dzięki działaniu sił elektrostatycznych. Można to przedstawić graficznie, uwzględniając jedynie elektrony walencyjne:



Utworzone kryształy chlorku sodu składają się więc z dodatnich jonów sodu i ujemnych jonów chloru. Każdy kation Na^+ jest symetrycznie otoczony przez sześć anionów Cl^- , znajdujących się w identycznej odległości, i odwrotnie każdy jon Cl^- otoczony jest przez sześć jonów Na^+ . W tego rodzaju jonowej sieci przestrzennej nie udaje się wyróżnić pojedynczych „cząsteczek NaCl”, można jedynie traktować cały kryształ jako jedną olbrzymią cząsteczkę. Wzór NaCl jest więc jedynie skróconym, umownym zapisem informującym, że w chlorku sodu na jeden jon Na^+ przypada jeden jon Cl^- .

Innym przykładem związku chemicznego o budowie jonowej jest fluorek wapnia (CaF_2). Atom wapnia ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$) oddaje dwa elektrony walencyjne dwóm atomom fluoru ($1s^2 2s^2 2p^5$), w wyniku czego powstaje kation Ca^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$) i dwa aniony F^- ($1s^2 2s^2 2p^6$). Oznacza to, że wartościowość elektrochemiczna wapnia wynosi +2, a każdego z atomów fluoru -1.



Sieć krystaliczna fluorku wapnia (CaF_2) ma odmienną strukturę w porównaniu z siecią NaCl . W kryształach CaF_2 każdy kation wapnia jest otoczony ośmioma anionami fluorkowymi, a każdy jon fluorkowy tylko czterema jonami Ca^{2+} . Również i w tym przypadku nie udaje się w sieci przestrzennej wyróżnić pojedynczych „cząsteczek CaF_2 ” – elementami sieci krystalicznej są jony Ca^{2+} i F^- .

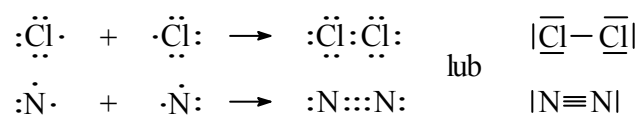
W opisanych dwóch przykładach różnica elektroujemności (ΔX), w skali Paulinga, między atomami pierwiastków tworzących wiązanie jonowe wynosi: $\Delta X = X_{\text{Cl}} - X_{\text{Na}} = 3,2 - 0,9 = 2,3$ i $\Delta X = X_{\text{F}} - X_{\text{Ca}} = 4,0 - 1,0 = 3,0$. Przyjmuje się, że wiązanie ma charakter jonowy, jeżeli $\Delta X \geq 1,7$. Duża różnica elektroujemności cechuje pary pierwiastków, z których pierwszy należy do grupy litowców lub berylowców (z wyjątkiem berylu) a drugi do tlenowców lub fluorkowców, np. KF , CsBr , CaCl_2 , Na_2S , BaO itp. Ponadto wiązania jonowe występują w tlenkach niektórych innych metali, np. Al_2O_3 , w wodorotlenkach, np. NaOH zbudowany jest z jonów Na^+ i OH^- oraz w większości soli, np. K_2SO_4 składa się z kationów potasu K^+ i anionów siarczanowych SO_4^{2-} .

W normalnych warunkach związki jonowe są ciałami stałymi, twardymi, o stosunkowo wysokich temperaturach topnienia i wrzenia. W stanie stałym są złymi przewodnikami prądu elektrycznego. Natomiast bardzo dobrze przewodzą prąd po stopieniu oraz po rozpuszczeniu w wodzie i innych rozpuszczalnikach polarnych.

Wiązanie kowalencyjne

Wiązanie kowalencyjne, często nazywane *wiązaniem atomowym*, powstaje między atomami pierwiastków wykazującymi taką samą tendencję do przyjmowania lub oddawania elektronów. Występuje więc ono w *cząsteczkach homojądrowych*, tzn. zbudowanych z dwóch atomów tego samego pierwiastka, np. w H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 itp. W tych przypadkach konfiguracja gazu szlachetnego (*dublet lub oktet elektronowy*) zostaje osiągnięta przez utworzenie jednej lub kilku wspólnych par elektronowych, przy czym każdy z atomów tworzących wiązanie kowalencyjne dostarcza jednakowej liczby niesparowanych elektronów do wspólnego użytku. Ta liczba niesparowanych elektronów, zdolnych do utworzenia wiązania atomowego nazywana jest *wartościowością* kowalencyjną danego pierwiastka. Wspólne, wiążące pary elektronowe wchodzi równocześnie w układy elektronowe obu łączących się atomów. Obszar przestrzeni, w której istnieje określone prawdopodobieństwo (około 90%) znalezienia uwspólnionych elektronów nazywa się *orbitalem molekularnym (cząsteczkowym)*.

W opisany sposób łączą się na przykład dwa atomy chloru ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) lub dwa atomy azotu ($1s^2 2s^2 2p^3$):



W cząsteczce chloru (Cl_2) dwa wspólne elektrony, a w cząsteczce azotu (N_2) sześć wspólnych elektronów, narysowanych w środku między symbolami pierwiastków, nazywane są *wspólnymi parami elektronowymi*. Należą one równocześnie do obydwu atomów. W ten sposób każdy atom chloru oraz każdy atom azotu uzyskał zewnętrzną konfigurację gazu szlachetnego (*oktet*). Uwspólnienie więcej niż jednej pary elektronowej stanowi przyczynę tworzenia się wiązań *podwójnych* lub *potrójnych*, tak więc w cząsteczce N_2 występuje wiązanie potrójne. Liczba wiązań jest równa liczbie niesparowanych elektronów w atomie azotu, co oznacza, że azot jest trójwartościowy. Zwykle, każdą wspólną parę elektronową oznacza się za pomocą poziomej kreski „-” łączącej symbole pierwiastków, a każdą parę elektronów nie zaangażowaną w tworzenie wiązania, tzw. *wolną parę elektronową* oznacza się kreską przylegającą do symbolu pierwiastka.

Związki kowalencyjne występują we wszystkich trzech stanach skupienia. W stanie stałym tworzą sieć krystaliczną zbudowaną zazwyczaj z odrębnych cząsteczek, między którymi występują słabe oddziaływania zwane *siłami van der Waalsa*. Związki te mają niskie temperatury topnienia i wrzenia, rozpuszczają się w takich rozpuszczalnikach jak: etanol, aceton, czterochlorek węgla, chloroform itp. Skroplone nie przewodzą prądu elektrycznego.

W niektórych substancjach wiązania atomowe rozciągają się na całą sieć krystaliczną, z utworzeniem tzw. *cząsteczek olbrzymów* – przykładami są diament, krzem, krzemionka. Substancje te są twarde, mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia, nie rozpuszczają się w wodzie i innych rozpuszczalnikach.

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane (*wiązanie atomowe spolaryzowane*) tworzy się wówczas, gdy reagują ze sobą atomy pierwiastków nieznacznie różniące się elektroujemnością ($0 < \Delta X < 1,7$). Atomy tych pierwiastków także uwspólniają elektrony, podobnie jak przy powstawaniu cząsteczek *homojądrowych*, jednak tym razem powstająca cząsteczka jest *heterojądrowa*, tzn. zbudowana jest z atomów różnych pierwiastków, a wspólna, wiążąca para elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu pierwiastka bardziej elektroujemnego. Taka polaryzacja wiązania oznacza, że *orbital molekularny* jest niesymetryczny, a prawdopodobieństwo znalezienia elektronów wiążących przy atomie bardziej elektroujemnym jest więk-

sze niż przy mniej elektroujemnym. Na atomie o większej elektroujemności pojawia się pewien cząstkowy ładunek ujemny, oznaczany δ^- , na mniej elektroujemnym cząstkowy ładunek dodatni δ^+ , a cząsteczkę, w której można wyróżnić biegun dodatni i ujemny, nazywa się *dipolem*.

Przykładami związków chemicznych, w których występuje wiązanie atomowe spolaryzowane są: chlorowódz, dwutlenek węgla, woda, dwutlenek siarki.



W cząsteczce HCl, z powodu większej elektroujemności atomu chloru ($X_{\text{Cl}} = 3,2$), wspólna para elektronowa jest silniej przyciągana przez atom chloru niż przez atom wodoru ($X_{\text{H}} = 2,1$). Z kolei w cząsteczce CO₂, z tego samego powodu ($X_{\text{O}} = 3,5$ a $X_{\text{C}} = 2,5$), wiążące pary elektronów znajdują się bliżej atomów tlenu. Także w cząsteczce wody oraz w cząsteczce dwutlenku siarki ($X_{\text{S}} = 2,6$) każda para elektronów wiązania, odpowiednio wodór-tlen oraz siarka-tlen, jest silniej przyciągana przez bardziej elektroujemny atom tlenu.

Polaryzacja wiązania rośnie w miarę jak zwiększa się różnica elektroujemności (ΔX) pierwiastków tworzących związek chemiczny. Jeżeli $\Delta X = 0$ to wiązanie jest wiązaniem czysto kowalencyjnym, dla $\Delta X \geq 1,7$ przyjmuje się, że wiązanie ma charakter jonowy, a dla $0 < \Delta X < 1,7$ jest wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym (podane wartości różnicy elektroujemności mają charakter umowny). Tak więc wiązanie atomowe spolaryzowane stanowi typ pośredni pomiędzy wiązaniem atomowym a jonowym. Właściwości fizykochemiczne związków z wiązaniami kowalencyjnymi spolaryzowanymi zależą od procentowego udziału wiązania jonowego i kowalencyjnego.

Ważną cechą wszystkich wiązań kowalencyjnych jest ich charakter kierunkowy. Cząsteczki dwuatomowe z wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym są dipolami, a cząsteczki wieloatomowe mogą być dipolami w przypadku niesymetrycznego rozmieszczenia wiązań w przestrzeni. Atomy tworzące cząsteczkę są ułożone przestrzennie względem siebie w ściśle określony sposób. W cząsteczkach dwuatomowych typu A₂ (np. Cl₂, N₂) lub AB (np. HCl) środki obu atomów zawsze leżą na linii prostej. Natomiast w cząsteczkach trójatomowych AB₂, A₂B istnieją dwie możliwości: struktura liniowa A-B-A (np. CO₂) lub kątowa (np. H₂O, SO₂). W przypadku cząsteczek typu AB₃, AB₄ i bardziej złożonych istnieje jeszcze więcej możliwości struktur przestrzennych. Źródłem informacji o geometrii cząsteczki jest między innymi moment dipolowy (μ), który jest równy iloczynowi bezwzględnej wartości ładunku elektrycznego (q) na jednym z biegunów dipola i odległości (l) między biegunami:

$$\mu = q \cdot l$$

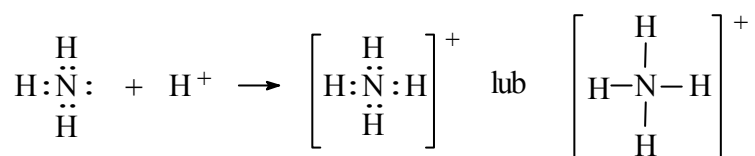
Jednostką momentu dipolowego w układzie SI jest *kulombometr* [Cm], jednak dotychczas powszechnie stosowaną jednostką jest *debaj* [D], $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

Moment dipolowy cząsteczki można wyznaczyć doświadczalnie poprzez pomiar przenikalności elektrycznej danej substancji. Dla wszystkich cząsteczek *homodwujądrowych* (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 itp.) $\mu = 0$, co świadczy o symetrycznym rozmieszczeniu ładunku wspólnych par elektronowych, zgodnie z teorią wiązania atomowego. W cząsteczkach wieloatomowych, moment dipolowy stanowi sumę wektorową momentów poszczególnych wiązań. W przypadku symetrycznego rozmieszczenia wiązań poszczególne momenty dipolowe znoszą się i cząsteczka jako całość nie jest dipolem, np. dla trójatomowej cząsteczki CO_2 $\mu = 0$, co świadczy o jej liniowej budowie. Natomiast $\mu = 1,84 \text{ D}$ dla trójatomowej cząsteczki H_2O oraz $\mu = 1,60 \text{ D}$ dla SO_2 wskazuje na ich nieliniową budowę. Dla cząsteczek wieloatomowych nie można wykazać jednoznacznej zależności moment dipolowy – geometria cząsteczki, np. dla BF_3 , SO_3 $\mu = 0$ i cząsteczki te mają budowę płaską w kształcie trójkąta równobocznego (atom centralny, w tym przypadku atom boru lub siarki umieszczony jest w środku ciężkości trójkąta). Z kolei dla NH_3 $\mu = 1,44 \text{ D}$, dla CH_4 $\mu = 0$ i pierwsza z tych cząsteczek ma budowę piramidy o podstawie trójkątnej, a druga – tetraedryczną.

Wiązanie koordynacyjne

Wiązanie koordynacyjne stanowi szczególny przypadek wiązania typu kowalencyjnego. Polega ono na utworzeniu wspólnej pary elektronowej z elektronów pochodzących od jednego atomu, zwanego *donorem*. Atom drugiego pierwiastka, nazywany *akceptorem*, uzupełnia własną powłokę walencyjną elektronami *donora*. Takie wiązanie chemiczne nazywane jest również *wiązaniem koordynacyjnym*, *donorowo-akceptorowym*.

Przykładem powstawania wiązania koordynacyjnego jest reakcja amoniaku (NH_3) z kationem wodorowym (H^+):



Atom azotu w cząsteczce amoniaku ma osiem elektronów walencyjnych (*oktet*), na który składają się trzy pary elektronowe wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych azot-wodór i jedna wolna para elektronowa azotu. W kationie H^+ (protonie) nie ma elektronów, dysponuje więc on wolnym orbitalem, tzw. *luką elektronową*. Umożliwia mu to akceptację pary elektronów,

w tym przypadku pochodzącej od azotu w amoniaku. Tak więc cząsteczka amoniaku jest *donorem* pary elektronowej a proton H^+ jej *akceptorem*. W kreskowych wzorach elektronowych wiązanie koordynacyjne często oznacza się strzałką skierowaną od *donora* do *akceptora*.

Innym przykładem występowania wiązania koordynacyjnego jest kation oksoniowy (H_3O^+), który powstaje podczas hydratacji jonu wodorowego (H^+) w roztworach wodnych. W tym jonie atom tlenu jest donorem pary elektronowej, a kation wodoru jej akceptorem:



Wiązanie koordynacyjne występuje, oprócz wymienionych jonów NH_4^+ i H_3O^+ , między innymi w tlenkach azotu, w anionach niektórych kwasów tlenowych oraz w jonach kompleksowych.

PYTANIA I ZADANIA

1. Określić rodzaj wiązania (jonowe, atomowe, kowalencyjne spolaryzowane) w następujących związkach: NH_3 , CaO , F_2 , SF_6 , P_4 , H_2O , S_8 , KBr , CS_2 , BaI_2 .
2. W kierunku którego atomu przesunięte są wspólne pary elektronowe w cząsteczkach: CO_2 , PH_3 , H_2S , OF_2 , P_2O_5 , $BrCl$, HBr , CCl_4 , CH_4 , Li_2S .
3. Określić rodzaj wiązania i napisać wzór sumaryczny najprostszego związku chemicznego: a) potasu z siarką, b) strontu z bromem, c) sodu z fluorem, d) tlenu z cezem.
4. Jakie właściwości przemawiają za tym, że w chlorowodorze występuje wiązanie kowalencyjne a w bromku potasu jonowe ?
5. W których cząsteczkach wszystkie elektrony zewnętrznych powłok biorą udział w tworzeniu wiązań: CO_2 , NH_3 , CH_4 , BH_3 , H_2O ?

Rozdział 6

REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

Wśród reakcji chemicznych liczną grupę stanowią te, w których następuje wymiana elektronów między reagentami. Procesy te nazywane są **reakcjami utleniania i redukcji**, reakcjami oksydacyjno-redukcyjnymi lub w skrócie reakcjami redoks.

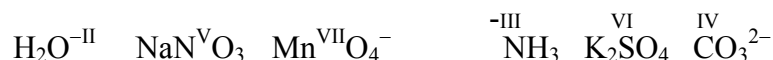
Utlenianie cząstki to proces, który sprowadza się do oddawania elektronów przez atom, obojętną cząsteczkę lub jon, zaś **redukcja** to proces polegający na pobieraniu elektronów przez wymienione cząstki. Substancję pobierającą elektrony nazywa się **utleniaczem** a tę, która je oddaje **reduktorem**.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

Proces utleniania-redukcji można również zdefiniować w oparciu o zmianę wartości stopnia utlenienia pierwiastków biorących udział w reakcji chemicznej.

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

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

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



Do określania stopni utlenienia pierwiastków stosuje się następujące zasady:

- 1) Pierwiastkom w stanie wolnym przypisuje się stopień utlenienia równy zero, niezależnie od tego, czy występują w postaci atomów czy cząsteczek, np.: Ca^0 , H_2^0 , Cl_2^0 .
- 2) Stopień utlenienia wodoru w większości związków chemicznych jest równy I, wyjątek stanowią wodorki metali, np. NaH , CaH_2 , w których stopień utlenienia wodoru wynosi -I.

- 3) Litowce i berylowce mają stały stopień utlenienia w związkach chemicznych, równy odpowiednio I i II.
- 4) Fluor, jako pierwiastek najbardziej elektroujemny, ma zawsze stopień utlenienia -I.
- 5) Stopień utlenienia tlenu w większości związków chemicznych wynosi -II, wyjątek stanowią m. in. nadtlenki, np. H_2O_2 , w których stopień utlenienia tlenu jest równy -I.

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

- suma stopni utlenienia wszystkich pierwiastków wchodzących w skład związku chemicznego jest równa zeru,
- stopień utlenienia jonów prostych, jak na przykład Na^+ , Cl^- , Ba^{2+} , S^{2-} , jest równy ładunkowi jonu, a więc odpowiednio I, -I, II, -II,
- stopień utlenienia pierwiastka w anionie lub kationie złożonym oblicza się w taki sposób, aby suma stopni utlenienia atomów w jonie była równa ładunkowi tego jonu.

Przykład 1. Obliczyć stopień utlenienia chromu w dwuchromianie potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) i manganu w anionie MnO_4^- .

$\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{x} \quad \text{-II} \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{x} \quad \text{-II} \\ \text{MnO}_4^- \end{array}$
$2 \cdot (+1) + 2 \cdot \text{x} + 7 \cdot (-2) = 0$	$\text{x} + 4 \cdot (-2) = -1$
$\text{x} = +6$	$\text{x} = +7$

Bilansowanie równań reakcji utleniania i redukcji

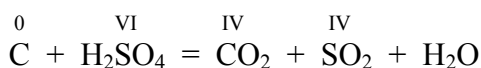
Istnieje kilka sposobów dobierania współczynników stechiometrycznych w reakcjach utleniania i redukcji. Formalne można je określić jako: *metodę strzałkową*, *metodę reakcji połówkowych* i *metodę algebraiczną*. Metoda umownie nazywana *strzałkową* wymaga znajomości zmian stopnia utlenienia pierwiastka i wydaje się być jednym z najprostszych sposobów dobierania współczynników.

Stosując *metodę strzałkową* przyjmuje się następujący tok postępowania:

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

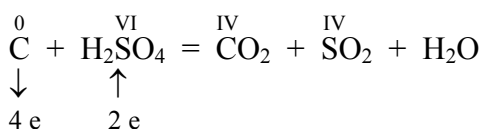
- 5) dobrać współczynniki stechiometryczne pozostałych reagentów,
 6) sprawdzić, czy tak napisane równanie reakcji jest zgodne z prawem zachowania masy i zasadą zachowania ładunku elektrycznego.

Przykład 2. Zbilansować równanie:

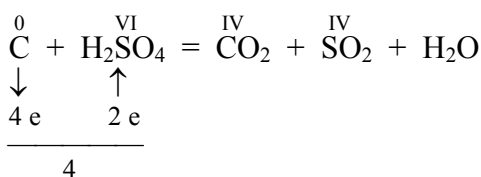


Pierwiastkami zmieniającymi stopień utlenienia są węgiel i siarka. Atom siarki zmniejszył swój stopień utlenienia z VI do IV a atom węgla podwyższył go od 0 do IV. Można formalnie założyć, że atom siarki przyjął 2 elektrony a atom węgla oddał 4 elektrony. Utleniaczem w tej reakcji jest więc kwas siarkowy(VI)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

Zapisuje się to w następujący sposób:

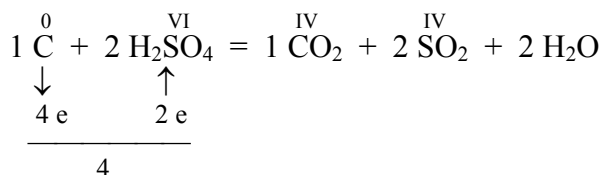


Aby liczba oddanych elektronów była równa liczbie elektronów pobranych należy wyznaczyć najmniejszą wspólną wielokrotną. Dla liczb 4 i 2 wynosi ona 4.



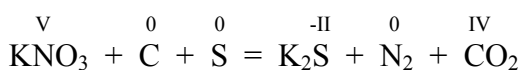
Po podzieleniu wartości najmniejszej wspólnej wielokrotnej (4) przez liczbę elektronów oddanych przez atom reduktora (4) otrzymuje się współczynnik stechiometryczny dla czynnika utleniającego się, wynosi on (1). Natomiast po podzieleniu wartości najmniejszej wspólnej wielokrotnej (4) przez liczbę elektronów pobranych przez cząsteczkę utleniacza (2) uzyskuje się współczynnik stechiometryczny dla czynnika redukującego się – wynosi on (2). Można wówczas obliczyć współczynniki stechiometryczne dla produktów reakcji.

Zbilansowane równanie reakcji przedstawia się następująco:

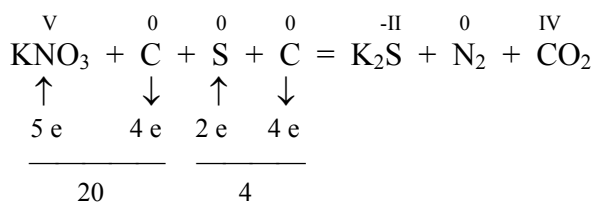


co można zapisać jako: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Przykład 3. Jeżeli w reakcji redoks występują dwa utleniacze lub dwa reduktory, np.:



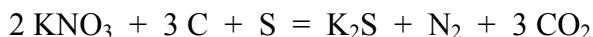
to należy zbilansować oddzielnie dwie reakcje:



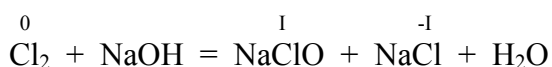
Wówczas zbilansowane równanie ma formę:



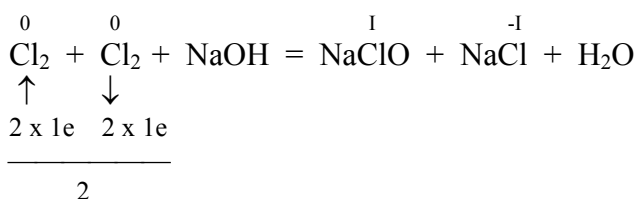
a jego ostateczna postać, po zsumowaniu i podzieleniu stronami przez dwa, jest następująca:



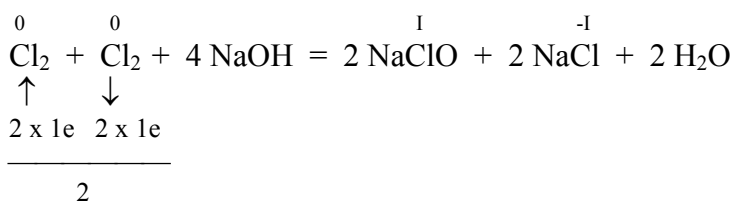
Przykład 4. Reakcje dysproporcjonacji stanowią odrębny typ reakcji utleniania i redukcji, ponieważ w tych reakcjach ten sam pierwiastek jest utleniaczem i reduktorem, np. w reakcji:



chlor ulega zarówno utlenieniu (od 0 do I) jak i redukcji (od 0 do -I). Celem łatwiejszego dobrania współczynników stechiometrycznych wygodnie jest taki substrat zapisać dwukrotnie:



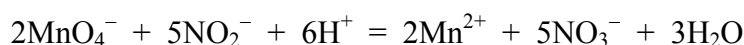
Po uwzględnieniu liczby przenoszonych elektronów i środowiska reakcji równanie ma postać:



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



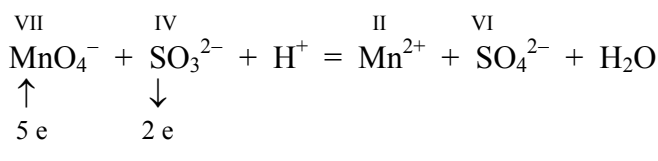
Metodą strzałkową można także dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji napisanych w formie jonowej – zarówno dla reakcji zachodzących w środowisku kwaśnym (H^+), obojętnym (H_2O) jak i zasadowym (OH^-). Reakcje jonowe są to reakcje przebiegające w roztworach wodnych między jonami, między jonami i atomami, bądź między jonami i cząsteczkami. Rzeczywisty przebieg tych reakcji obrazuje *zapis jonowy*, np.:



Uwzględnia on indywidualnie faktycznie w niej uczestniczące, tzn. wymieniające elektrony oraz środowisko reakcji, a pomija jony występujące po obu stronach równania.

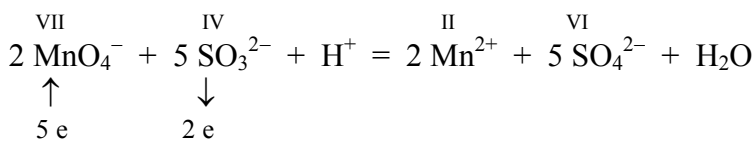
Przykład 5. Zbilansować równanie: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

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



10

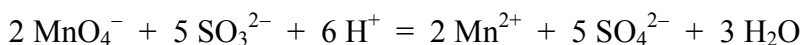
wobec tego:



10

Po ustaleniu liczby moli utleniacza i reduktora oraz ich postaci utlenionej i zredukowanej należy zbilansować ładunki jonów po obu stronach równania. Liczba ładunków po lewej stronie równania reakcji musi być równa ich liczbie po stronie prawej. Po stronie produktów sumaryczny ładunek jonów wynosi (-6) a po stronie substratów (-12). Zatem po lewej stronie należy wpisać 6 jonów H^+ , po stronie produktów będą wówczas 3 cząsteczki wody.

Zbilansowane poprawnie równanie ma postać:



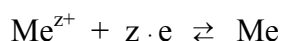
PYTANIA I ZADANIA

- Obliczyć stopnie utlenienia pierwiastków w następujących związkach i jonach:
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KMnO_4 , NH_3 , HNO_2 , NaClO , K_2MnO_4 , H_2O_2 , NaClO_4 , K_2CrO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
 NH_4NO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , IO_3^- , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, ClO_3^- , AsO_4^{3-} , CrO_2^- , MnO_4^{2-} .
- Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji:
 - $\text{PbO}_2 + \text{HBr} = \text{PbBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CuS} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \dots = \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \dots = \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Rozdział 7

PODSTAWY ELEKTROCHEMII

Po zanurzeniu metalu w roztworze elektrolitu następuje wymiana jonów między roztworem a powierzchnią metalu. Na granicy zetknięcia metalu z roztworem pojawia się różnica potencjału elektrycznego zwana **potencjałem elektrochemicznym metalu**. Jeżeli płytka metalu zanurzona jest w roztworze swojej soli to jej potencjał elektrochemiczny, w danej temperaturze, zależy od stężenia kationów i od rodzaju użytego metalu. Na powierzchni metalu zachodzi reakcja:



gdzie Me^{z+} to kation metalu, Me - metal, z - liczba ładunkowa jonu (równa liczbie wymienianych elektronów), e - elementarny ładunek elektryczny elektronu.

Układ metal - jony tego metalu (roztwór soli metalu) nazywa się **półogniwem** lub **elektrodą**, a reakcja zachodząca na powierzchni metalu nazywana jest **reakcją elektrodową** lub **reakcją półówkową**. Wartość potencjału E danej elektrody można obliczyć z **równania Nernsta**:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_{\text{Me}^{z+}}$$

E° – potencjał normalny [V]

$R = 8,31 \frac{\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ – stała gazowa

T – temperatura bezwzględna

F = 96 500 C/mol - stała Faradaya

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej

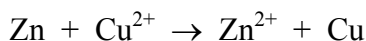
$c_{\text{Me}^{z+}}$ – stężenie molowe kationu metalu

Gdy stężenie jonów metalu w roztworze jest równe jedności ($c_{\text{Me}^{z+}} = 1 \text{ M}$) to potencjał elektrody $E = E^{\circ}$ i nazywany jest **potencjałem normalnym** lub **standardowym**. Potencjał normalny jest wartością stałą charakterystyczną dla danej elektrody.

Z powodu trudności związanych ze zmierzeniem bezwzględnej wartości potencjału na granicy faz metal - roztwór, wszystkie potencjały półogniw mierzone są względem **normalnej elektrody wodorowej**. Potencjał tej elektrody został przyjęty umownie jako równy zero w każdej temperaturze. Zestawiając różne półogniwa metaliczne (elektrody) według wzrastających wartości potencjałów normalnych, otrzymuje się tzw. **szereg elektrochemiczny metali**.

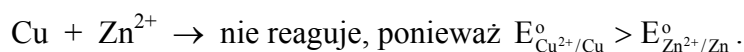
Metale, których potencjały normalne mają wartości ujemne ($E^{\circ} < 0$) noszą nazwę metali nieszlachetnych, natomiast wśród metali o dodatnich potencjałach normalnych ($E^{\circ} > 0$) wyróżnia się metale półszlachetne i szlachetne. Metal mniej szlachetny zawsze wypiera z roz-

tworu metal bardziej szlachetny, przekazując do roztworu równoważną liczbę jonów własnych. Na przykład drut lub blacha cynkowa zanurzona w roztworze soli miedzi(II) pokrywa się cienką warstewką miedzi i sama ulega rozpuszczaniu, ponieważ zachodzi reakcja:



Proces ten zostaje szybko zahamowany, gdyż warstwa miedzi odseparowuje cynk od roztworu i uniemożliwia dalsze jego rozpuszczanie.

Natomiast wprowadzenie płytki miedzianej do roztworu soli cynku nie powoduje żadnej przemiany:

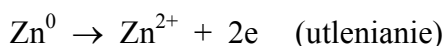


Układ złożony z dwóch półogniw (elektrod) zanurzonych we wspólnym roztworze lub oddzielonych przegrodą porowatą umożliwiającą ruch jonów i spełniający warunek, że po połączeniu elektrod zewnętrznym przewodnikiem metalicznym płynie w nim prąd nazywany jest **ogniwem galwanicznym**. Przykładem ogniwa składającego się z dwóch elektrod metalicznych jest **ogniwo Daniella**. Składa się ono z półogniwa cynkowego (płytką Zn zanurzona w wodnym roztworze ZnSO_4) i półogniwa miedziowego (płytką Cu zanurzona w roztworze CuSO_4) połączonych **kluczem elektrolitycznym** lub rozdzielonych **przegrodą porowatą** zapobiegającą mieszaniu się roztworów a jednocześnie umożliwiającą migrację jonów przenoszących ładunek. **Klucz elektrolityczny** to rurka szklana wygięta w kształcie litery U, zamknięta na obu końcach porowatą przegrodą i napełniona roztworem elektrolitu, najczęściej KCl.

W formie skróconej ogniwo Daniella można zapisać schematem:



Podczas pracy tego ogniwa zachodzą samorzutnie procesy opisane równaniami:



Elektroda, na której zachodzi proces utleniania to **anoda** (półogniwo o niższym potencjale) a elektroda, na której zachodzi proces redukcji to **katoda** (półogniwo o wyższym potencjale).

Procesy przedstawione równaniami półówkowymi zachodzą tylko wówczas, gdy ogniwo pracuje, tzn. obie elektrody połączone są przewodnikiem umożliwiającym przepływ elektronów z anody na katodę. W ogniwie otwartym, bez przewodnika łączącego elektrody, nie zachodzi ani redukcja ani utlenianie.

Różnica potencjałów elektrodowych dwóch półogniw ogniwa otwartego nazywana jest **siłą elektromotoryczną ogniwa**. Można ją obliczyć odejmując od potencjału katody poten-

cjał anody:

$$SEM = E_K - E_A$$

Przyjmując, że w standardowym ogniwie Daniella obie płytki metalu zanurzone są w 1 M roztworach swoich soli, a więc $E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^o = 0,34 \text{ V}$ i $E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^o = -0,76 \text{ V}$ to siła elektromotoryczna tego ogniwa wynosi: $SEM = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$.

W zależności od wartości potencjału normalnego E^o metal reaguje w różnorodny sposób z wodą, z kwasami nieutleniającymi oraz z kwasami utleniającymi. Są to reakcje utleniania-redukcji, w których reduktorem jest wolny metal.

A) Reakcje metali z wodą

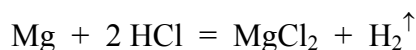
Metale o potencjale normalnym $E^o < -2,3 \text{ V}$ reagują z wodą w temperaturze pokojowej, a produktami tej reakcji są wodór i odpowiedni wodorotlenek, np.:



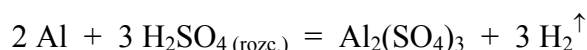
B) Reakcje metali z kwasami nieutleniającymi

Do kwasów nieutleniających zalicza się między innymi: kwasy beztlenowe (np. HCl, HBr), kwasy karboksylowe (HCOOH, CH₃COOH, kwas szczawiowy, itp.), kwas ortofosforowy(V), rozcieńczony kwas siarkowy(VI).

Metale o potencjale normalnym $E^o < 0$ reagują w temperaturze pokojowej z kwasem solnym i innymi kwasami nieutleniającymi wypierając wodór z jego roztworów:



W podobny sposób reagują te metale z rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego(VI):

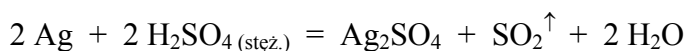
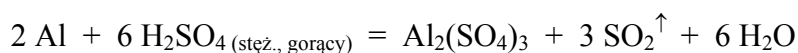


Metale o dodatnich potencjałach normalnych ($E^o > 0$), np. Cu, Ag, Au nie reagują z kwasami nieutleniającymi.

C) Reakcje metali z kwasami utleniającymi

Do kwasów utleniających należą między innymi: stężony kwas siarkowy(VI) oraz rozcieńczony i stężony kwas azotowy(V). Z tymi kwasami reagują zarówno metale o ujemnym jak i dodatnim potencjale normalnym.

a) *reakcje ze stężonym H_2SO_4*



b) reakcje z HNO_3

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

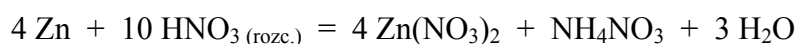
W przypadku działania bardzo rozcieńzonego roztworu HNO_3 na magnez, mangan lub cynk powstaje cząsteczkowy wodór:



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



Z kolei cynk może redukować HNO_3 do NH_4^+ :

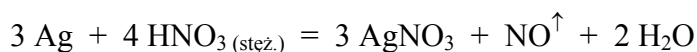


Także miedź ($E^\circ > 0$) rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V):



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

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



Najbardziej szlachetne metale, np. Au i Pt, nie reagują nawet ze stężonymi kwasami utleniającymi, reagują natomiast z tzw. „wodą królewską” (mieszaniną stęż. HCl i HNO_3).

Elektroliza

Zespół procesów fizycznych i chemicznych zachodzących podczas przepływu przez elektrolit stałego prądu elektrycznego nazywamy **elektrolizą**. Podczas elektrolizy zachodzą procesy odwrotne w stosunku do przemian zachodzących w czasie pracy ogniwa galwanicznego. Jony elektrolitu przemieszczają się w kierunku odpowiedniej elektrody – aniony kierują się do anody, gdzie ulegają utlenieniu, zaś kationy dążą do katody, na której zachodzi reduk-

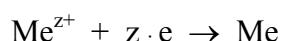
cja. We wszystkich procesach elektrochemicznych **katodą** jest zawsze elektroda, na której zachodzi **proces redukcji**, zaś **anodą** – elektroda, na której zachodzi **utlenianie**. Znak elektrod w elektrolizerze jest przeciwny do znaku elektrod w ogniwie galwanicznym, albowiem w elektrolizerze katoda jest połączona z ujemnym, a anoda z dodatnim biegunem zewnętrznego źródła prądu.

Elektroliza przebiega tylko wówczas, gdy do elektrod przyłożone jest napięcie wyższe od siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa. Najniższe napięcie potrzebne do zapoczątkowania elektrolizy nazywa się **napięciem rozkładowym**.

Procesy chemiczne zachodzące podczas elektrolizy są uzależnione od składu roztworu, materiału elektrod, przyłożonego napięcia i temperatury. W niektórych wypadkach produkty elektrolizy mogą wchodzić w reakcje wtórne z materiałem elektrod lub z substancjami obecnymi w roztworze. W tym rozdziale zostaną omówione procesy zachodzące na elektrodach obojętnych (są nimi najczęściej elektrody wykonane z platyny lub grafitu) podczas elektrolizy wodnych roztworów kwasów, zasad i soli. O tym, które jony będą się utleniać, a które redukować łatwiej od innych decyduje przede wszystkim potencjał danej reakcji elektrodowej. Należy także pamiętać, że nawet w obojętnych roztworach wodnych zawsze są jony H^+ i OH^- pochodzące z autodysocjacji wody oraz cząsteczki wody, które również mogą ulegać reakcjom elektrodowym.

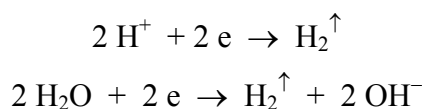
- **Reakcje katodowe**

Przy najniższym napięciu ulegają rozładowaniu kationy metali o największych wartościach potencjałów normalnych E^0 , zgodnie z równaniem:



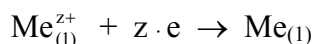
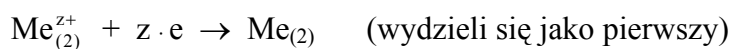
Jednak w praktyce, w roztworach wodnych redukcji ulegają kationy o potencjale wyższym od potencjału glinu ($E^0 = -1,67$ V), czyli położone w szeregu elektrochemicznym za glinem. Natomiast metali położonych w szeregu elektrochemicznym przed glinem (np. Mg, Na, Ca, Ba, K, Li) nie można wydzielić elektrolitycznie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

Jeżeli roztwór elektrolitu nie zawiera kationów metali mogących się rozładować, wówczas na katodzie wydziela się wodór – pochodzący z redukcji kationów wodoru (jeżeli roztwór elektrolitu ma odczyn kwaśny) lub z redukcji wody:



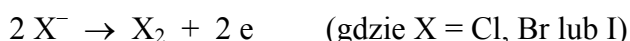
Gdy roztwór poddawany elektrolizie zawiera kilka kationów metali, np.: $Me_{(1)}^{z+}$, $Me_{(2)}^{z+}$, ...,

($E_{(1)}^{\circ} < E_{(2)}^{\circ} < \dots$) to rozładowaniu ulega na katodzie najpierw kation o najwyższym potencjale wydzielenia, a po wyczerpaniu się kationów tego metalu rozpoczyna się rozładowywanie kolejnego jonu:

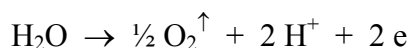
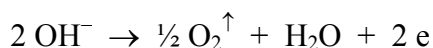


- **Reakcje anodowe**

W pierwszej kolejności rozładowaniu ulegają aniony kwasów beztlenowych, np. Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , zgodnie z równaniem:



Jeżeli roztwór elektrolitu nie zawiera takich anionów to na anodzie wydziela się tlen, pochodzący z rozkładu anionów wodorotlenowych (gdy roztwór elektrolitu ma odczyn zasadowy) lub z utleniania cząsteczek wody:



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

- **Bilans procesu elektrolizy**

I prawo Faradaya

Masa substancji wydzielonej na elektrodzie w czasie elektrolizy jest proporcjonalna do wielkości ładunku elektrycznego $Q = I \cdot t$, który przepłynął przez elektrolit.

$$m = k \cdot I \cdot t$$

m – masa substancji wydzielona przez prąd o natężeniu I amperów w czasie t sekund

$k = \frac{M}{z \cdot F}$ – równoważnik elektrochemiczny, czyli masa substancji wydzielona przez ładunek jednego kulomba ($1\text{C} = \text{A} \cdot \text{s}$)

M – masa molowa wydzielonego jonu

z – liczba elektronów przeniesionych w reakcji elektrodowej

F – stała Faradaya ($F = 96500 \text{ C}$)

Stać Faradaya, w skrócie zwana *faradayem* oznacza ładunek 1 mola elektronów. Między stałą Avogadra N_A , stałą Faradaya F i ładunkiem elementarnym elektronu e istnieje następująca zależność:

$$F = e \cdot N_A$$

$$1 F = 1,6022 \cdot 10^{-18} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96484,5 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$$

II prawo Faradaya

Masy różnych substancji wydzielone na elektrodach podczas przepływu jednakowego ładunku elektrycznego $Q = I \cdot t$ są proporcjonalne do ich równoważników elektrochemicznych.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (I_1 \cdot t_1 = I_2 \cdot t_2)$$

PYTANIA I ZADANIA

- Do probówek zawierających roztwory wodne: CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 i AlCl_3 wrzucono blaszki cynkowe. W których roztworach przebiegły reakcje? Napisać równania tych reakcji.
- Uzupełnić równania podanych niżej reakcji lub zaznaczyć, że reakcja nie zachodzi:
 - $\text{Ag} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$
 - $\text{Cu} + \text{HCl} \rightarrow$
 - $\text{Zn} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$
 - $\text{Fe} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
- Obliczyć wartość potencjału elektrody srebrowej, w temperaturze 298 K, w roztworze jonów Ag^+ o stężeniu 0,1 M.
- Płytkę cynkową o masie 10 g zanurzono do roztworu azotanu(V) srebra(I). Po zakończeniu reakcji i wysuszeniu płytki jej masa wynosiła 10,5 g. Obliczyć, ile gramów cynku przeszło do roztworu oraz ile gramów AgNO_3 zawierał roztwór?
- Podać, który z metali stanowi dodatni, a który ujemny biegun ogniwa oraz określić kierunek przepływu elektronów w przewodniku łączącym bieguny ogniwa:
 - $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}$
 - $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Pt}^{2+}|\text{Pt}$
 - $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$
- Zbudowano ogniwo z płyt ołowianej i magnezowej, zanurzonych w 1 M wodnych roztworach swych dwuwartościowych kationów. Określić znaki obu elektrod, obliczyć wartość SEM w warunkach standardowych i podać schemat ogniwa.
- Podczas pracy ogniwa Daniella: $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ masa elektrody cynkowej zmalała o 0,25 g. Ustalić, jak zmieniła się masa elektrody miedzianej.
- Podczas pracy pewnego ogniwa masa elektrody niklowej półogniwa Ni^{2+}/Ni zmalała o 0,2 g, a masa elektrody metalowej drugiego półogniwa Me^+/Me wzrosła o 0,74 g. Ustalić z jakiego metalu wykonano drugą elektrodę?
- Podczas procesu elektrolizy wodnego roztworu chlorku miedzi(II) otrzymano 2,24 dm³ chloru odmierzonego w warunkach normalnych. Obliczyć ile gramów CuCl_2 uległo elektrolizie.
- Przez roztwór soli srebra przepuszczano prąd o natężeniu 5 A. Na katodzie wydzielilo się 10,8 g srebra. Obliczyć czas trwania elektrolizy.

Rozdział 8

STECHEIOMETRIA

Dziedzina chemii zwana stechiometrią (w języku greckim *stoicheion* oznacza pierwiastek a *metron* - miara) zajmuje się ilościowymi relacjami pomiędzy substancjami ulegającymi reakcjom chemicznym. Dlatego obliczenia stechiometryczne dotyczą głównie składu związków chemicznych, a także stosunków ilościowych między reagującymi substancjami oraz produktami reakcji. Do obliczeń wykorzystuje się wzory i równania chemiczne, podstawowe pojęcia i prawa stechiometryczne, a w przypadku gdy reagenty występują w fazie gazowej, również prawa gazowe.

Wzór chemiczny informuje o składzie wagowym substancji. Ze wzoru chemicznego ditlenku węgla wynika, że stosunek $M_C : (2 \cdot M_O) = 3 : 8$ i w każdej ilości tego związku stosunek masy węgla do masy tlenu wynosi 3 : 8. Przedstawiony przykład jest ilustracją prawa stałości składu, zwanego również prawem stosunków stałych, które stosuje się do wszystkich związków chemicznych. Prawo to pozwala w oparciu o wzór obliczyć zawartość procentową poszczególnych pierwiastków w danej substancji, a także ilość danego składnika w dowolnej ilości związku.

Najprostszy wzór chemiczny zwany jest wzorem empirycznym. Najczęściej jest on wzorem rzeczywistym. Często jednak wzór rzeczywisty jest wielokrotnością wzoru empirycznego. Na przykład wzór empiryczny benzenu ma postać CH, a wzór rzeczywisty C₆H₆. W związku z tym do ustalenia wzoru rzeczywistego konieczna jest znajomość masy molowej związku.

Zgodnie z prawami stechiometrycznymi równania chemiczne informują o stosunkach masowych w jakich substancje reagują. Znając ilość jednego z substratów lub produktów reakcji, można na podstawie równania chemicznego obliczyć ilości wszystkich innych substancji biorących udział w tej reakcji.

Przykłady podstawowych typów obliczeń stechiometrycznych

1. Ustalanie wzorów w oparciu o masy atomowe i cząsteczkowe oraz molowe

Przykład 1. Z ilu atomów tlenu składa się cząsteczka jednej z odmian alotropowych tlenu jeśli jej masa cząsteczkowa wynosi 48 u (zazwyczaj stosowane są masy zaokrąglone w celu ułatwienia obliczeń) ?

Rozwiązanie. Ponieważ masa atomowa tlenu wynosi w przybliżeniu 16 u, a masa cząsteczkowa rozważanej odmiany tlenu wynosi 48 u (jest więc trzy razy większa) wnioskować można, że cząsteczka składa się z trzech atomów tlenu. Ta odmiana alotropowa tlenu zwana jest ozonem.

Przykład 2. Jaka jest masa molowa pierwiastka X w związku o wzorze $C_6H_{12}X_6$, którego masa cząsteczkowa wynosi 180 u ?

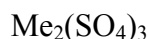
Rozwiązanie. Masa molowa pierwiastka X, (M_x) jest wielkością nieznaną. Korzystając z wartości mas atomowych (zaokrąglonych) zamieszczonych w układzie okresowym, na podstawie wzoru chemicznego obliczyć można masę cząsteczkową związku i porównać z wartością podaną w zadaniu:

$$6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot A_r(X) = 180$$

stąd obliczone $A_r(X) = 16$, a $M_x = 16$ g.

Przykład 3. Zawartość siarki w siarczanie(VI) trójwartościowego metalu wynosi 28,07%. Obliczyć masę molową metalu i napisać wzór związku.

Rozwiązanie. Wzór siarczany(VI) trójwartościowego metalu (Me) ma postać:



3 mole jonów SO_4^{2-} mają masę 288 g, masa 1 mola metalu wynosi x g, a masa 1 mola związku wynosi $(288 + 2x)$ g. W tej ilości znajduje się 96 g siarki, która stanowi 28,07%. Wszystkie te wielkości można powiązać zależnością:

$$(288 + 2x) \cdot (28,07/100) = 96$$

Stąd obliczyć można x: $x = 27$ g.

Metalem, który ma masę molową 27 g, jest glin, zatem związek ma wzór $Al_2(SO_4)_3$.

2. Ustalanie składu ilościowego związków chemicznych

Przykład 4. Ile gramów wody znajduje się w 25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

Rozwiązanie. W jednym molu tego związku znajduje się 5 moli wody. Masa molowa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wynosi 250 g, a masa 1 mola wody 18 g, czyli:

$$\text{w } 250 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O \quad \text{znajduje się} \quad 5 \cdot 18 = 90 \text{ g } H_2O$$

$$\text{a zatem} \quad \text{w } 25 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O \quad \text{znajduje się} \quad x \text{ g } H_2O$$

Stosunek stechiometryczny jest następujący:

$$250 \text{ g} : 90 \text{ g} = 25 \text{ g} : x$$

Stąd $x = 9$ g H_2O , czyli w 25 g uwodnionego siarczany(VI) miedzi(II) znajduje się 9 g wody.

Przykład 5. W jakiej ilości chalkopirytu zawierającego 90% CuFeS_2 znajduje się 0,25 tony miedzi ?

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

Ze stosunku stechiometrycznego wynika, że:

$$183,5 \text{ kg CuFeS}_2 \text{ zawiera } 63,5 \text{ kg Cu}$$

zatem $x \text{ kg CuFeS}_2 \text{ zawiera } 250 \text{ kg Cu}$

Ze stosunku:

$$183,5 \text{ kg} : 63,5 \text{ kg} = x : 250 \text{ kg}$$

obliczyć można $x = 722,4 \text{ kg CuFeS}_2$

$722,4 \text{ kg}$ ($0,7224 \text{ t}$) CuFeS_2 stanowi 90% całej ilości (y) chalkopirytu, czyli

$$(90/100) \cdot y = 0,9 \cdot y = 0,722,4$$

stąd $y = 802,7 \text{ kg}$ chalkopirytu.

A zatem 0,25 t miedzi znajduje się w 0,8027 tony chalkopirytu.

3. Wyznaczanie wzoru chemicznego ze składu ilościowego związku chemicznego

Przykład 6. Pewien związek chemiczny zawiera 50% masowych siarki i 50% tlenu. Ustalić wzór chemiczny tego związku.

Rozwiązanie. Biorąc pod uwagę próbkę 100 g związku, masa taka zawiera 50 g siarki i 50 g tlenu. Ilości moli siarki i tlenu wynoszą:

$$50 \text{ g} : 32 \text{ g/mol} = 25/16 \text{ mola atomów siarki}$$

$$50 \text{ g} : 16 \text{ g/mol} = 50/16 \text{ mola atomów tlenu}$$

Stosunek molowy siarki do tlenu wynosi więc jak $25/16 : 50/16 = 1 : 2$. Najprostszy wzór związku to SO_2 .

Przykład 7. W wyniku całkowitej redukcji 2,0 g jednego z tlenków miedzi otrzymano 1,6 g miedzi. Ustalić wzór tego tlenku i podać jego nazwę.

Rozwiązanie. Na podstawie prawa zachowania masy obliczyć można masę tlenu w próbce badanego związku chemicznego:

$$2,0 \text{ g} - 1,6 \text{ g} = 0,4$$

Próbka zawiera zatem:

$$1,6 : 64 \text{ g/mol} = 0,025 \text{ mola atomów miedzi}$$

$$0,4 : 16 \text{ g/mol} = 0,025 \text{ mola atomów tlenu}$$

Stosunek molowy miedzi do tlenu wynosi więc:

$$0,025 : 0,025 = 1 : 1$$

a więc wzór tlenku jest następujący: CuO – jest to tlenek miedzi(II).

Przykład 8. Ustalić wzór empiryczny (uproszczony) związku, jeśli jego skład procentowy (wagowy) jest następujący: 22,85% sodu, 21,50% boru i 55,64% tlenu.

Rozwiązanie. Związek składa się z sodu, boru i tlenu o niewiadomym stosunku molowym poszczególnych składników, co wyraża wzór:



gdzie x, y, z, oznaczają liczby moli jonów lub atomów. Z podanego składu procentowego wynika, że w 100 g związku o wzorze $\text{Na}_x\text{B}_y\text{O}_z$ znajduje się:

$$22,85 \text{ g sodu, czyli } 22,85 \text{ g} : 23 \text{ g/mol} = 0,993 \text{ mola atomów Na}$$

$$21,50 \text{ g boru, czyli } 21,5 \text{ g} : 10,8 \text{ g/mol} = 1,991 \text{ mola atomów B}$$

$$55,64 \text{ g tlenu, czyli } 55,64 \text{ g} : 16 \text{ g/mol} = 3,477 \text{ mola atomów O}$$

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

$$x : y : z = 0,993 : 1,991 : 3,477$$

Po podzieleniu przez najmniejszą liczbę moli (0,993) otrzymuje się:

$$x : y : z = 1 : 2 : 3,5$$

co jest równoważne stosunkowi: 2 : 4 : 7 (liczby całkowite).

Wzór empiryczny soli ma więc postać $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Przykład 9. Przez całkowite spalenie w nadmiarze tlenu 1,92 g związku organicznego otrzymano 2,64 g ditlenku węgla i 2,16 g wody. Wyznaczona masa molowa związku wynosi 32 g/mol. Jaki jest wzór empiryczny i rzeczywisty związku ?

Rozwiązanie. W pierwszym etapie należy obliczyć masy węgla i wodoru zawarte w produktach spalania 1,92 g związku. Ze stosunku stechiometrycznego wynika, że:

$$44 \text{ g CO}_2 \text{ zawiera } 12 \text{ g C}$$

$$\text{a } 2,64 \text{ g CO}_2 \text{ zawiera } x \text{ g C}$$

$$\text{Z proporcji: } 44 \text{ g} : 12 \text{ g} = 2,64 \text{ g} : x$$

obliczyć można $x = 0,72 \text{ g C}$.

$$\text{Analogicznie: } 18 \text{ g H}_2\text{O} \text{ zawiera } 2 \text{ g H}$$

$$\text{a } 2,16 \text{ g H}_2\text{O} \text{ zawiera } y \text{ g H}$$

$$\text{Z proporcji: } 18 \text{ g} : 2 \text{ g} = 2,16 : y$$

obliczyć można $y = 0,24 \text{ g H}$.

Gdyby związek składał się wyłącznie z węgla i wodoru to suma mas tych pierwiastków była-

by równa masie spalonej próbki. Tymczasem suma mas węgla i wodoru wynosi: $0,72 \text{ g} + 0,24 \text{ g} = 0,96 \text{ g}$. Różnicę: $1,92 \text{ g} - 0,96 \text{ g} = 0,96 \text{ g}$ stanowi tlen. W $1,92 \text{ g}$ związku o wzorze:



znajduje się: $0,72 \text{ g}$ węgla, czyli $0,72 \text{ g} : 12 \text{ g} = 0,06$ mola atomów C

$0,24 \text{ g}$ wodoru, czyli $0,24 \text{ g} : 1 \text{ g/mol} = 0,24$ mola atomów H

$0,96 \text{ g}$ tlenu, czyli $0,96 \text{ g} : 16 \text{ g/mol} = 0,06$ mola atomów O

Stosunek liczby moli pierwiastków w badanym związku jest następujący:

$$x : y : z = 0,06 : 0,24 : 0,06 = 1 : 4 : 1$$

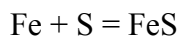
Stąd skład związku wyraża wzór empiryczny: CH_4O . Masa molowa substancji o takim składzie wynosi $1 \cdot 12 \text{ g} + 4 \cdot 1 \text{ g} + 1 \cdot 16 \text{ g} = 32 \text{ g}$ i jest równa rzeczywistej masie molowej substancji.

A więc analizowany związek ma wzór rzeczywisty taki sam jak wzór uproszczony: CH_4O lub w innym zapisie CH_3OH .

3. Obliczenia na podstawie równań chemicznych

Przykład 10. Ile gramów FeS otrzymano, jeśli do reakcji wzięto $0,4$ mola żelaza i 10 g siarki? Który ze substratów i w jakiej ilości pozostanie po reakcji ?

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



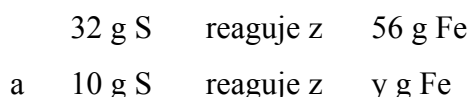
wynika, że aby utworzyć jeden mol produktu jeden mol żelaza reaguje z jednym molem siarki. W pierwszym etapie obliczeń należy sprawdzić, czy ilości substratów reakcji (żelazo i siarka) pozostają w stosunku stechiometrycznym, tzn. wynikającym z równania reakcji. W tym celu należy sprawdzić np. czy ilość siarki jest wystarczająca aby przereagować z podaną w warunkach zadania ilością żelaza. Z proporcji:

1 mol Fe reaguje z $1 \text{ molem, tzn. } 32 \text{ g siarki}$

a $0,4 \text{ mola Fe}$ reaguje z $x \text{ g siarki}$

obliczyć można, że do całkowitego zużycia żelaza potrzebna jest następująca ilość gramów siarki: $x = 12,8 \text{ g}$.

Tymczasem w warunkach zadania podano, że w układzie reakcyjnym jest tylko 10 g siarki, a więc jest jej za mało żeby przereagować z całą ilością żelaza. Siarka jest więc w tzw. niedomiarze stechiometrycznym. Żelazo natomiast jest w tzw. nadmiarze stechiometrycznym. Ilość powstającego produktu jest zawsze determinowana ilością substratu będącego w niedomiarze. W drugim etapie obliczeń należy więc obliczyć ilość żelaza które przereaguje z siarką będącą w niedomiarze. Z proporcji:



obliczyć można liczbę gramów żelaza, która przereaguje z 10 g siarki: $y = 17,5 \text{ g}$

Z początkowej ilości żelaza równej $0,4 \text{ mola} \cdot 56 \text{ g/mol} = 22,4 \text{ g}$ pozostanie $22,4 - 17,5 = 4,9$ grama tego metalu.

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

$$m_{\text{FeS}} = m_{\text{Fe}} + m_{\text{S}} = 17,5 \text{ g} + 10 \text{ g} = 27,5 \text{ g}$$

Uwaga ! Jeśli zadanie sprowadza się tylko do stwierdzenia, która substancji jest w nadmiarze, a która w niedomiarze stechiometrycznym najłatwiej zrobić to przeliczając podane ilości (masy, objętości) na liczbę moli i porównując je ze współczynnikami stechiometrycznymi reakcji. W tym przypadku podana w warunkach zadania masa 10 g siarki odpowiada 0,31 mola, co biorąc pod uwagę stechiometrię reakcji, oznacza że jest ona w niedomiarze w stosunku do żelaza będącego w ilości 0,4 mola.

Przykład 11. Do zamkniętego naczynia zawierającego w warunkach normalnych 10 dm^3 amoniaku wprowadzono nadmiar chlorowodoru. Ile gramów chlorku amonu powstało ?

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



wynika, że z 1 mola amoniaku powstaje 1 mol chlorku amonu. $M_{\text{soli}} = 53,5 \text{ g/mol}$.

Więc z $22,4 \text{ dm}^3$ powstaje $53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}$

a z 10 dm^3 powstaje $x \text{ g NH}_4\text{Cl}$

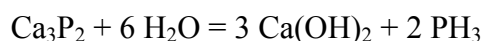
Z proporcji: $22,4 \text{ dm}^3 : 53,5 \text{ g} = 10 \text{ dm}^3 : x$

wynika, że $x = 23,8 \text{ g NH}_4\text{Cl}$

A zatem w reakcji powstanie $23,8 \text{ g NH}_4\text{Cl}$.

Przykład 12. Na 100 g preparatu zawierającego 85% fosforu wapnia podziałano wodą. Obliczyć objętość wydzielonego fosforowodoru w temperaturze 27°C i pod ciśnieniem $1199,7 \text{ hPa}$.

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



wynika, że z 1 mola fosforu wapnia ($M = 182 \text{ g/mol}$) otrzymuje się 2 mole fosforowodoru. Z proporcji:

ze $182 \text{ g Ca}_3\text{P}_2$ otrzymuje się 2 mole PH_3

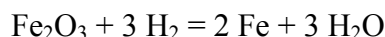
a z $0,85 \cdot 100 \text{ g Ca}_3\text{P}_2$ otrzymuje się $x \text{ moli PH}_3$

obliczyć można wydzieloną liczbę moli PH_3 : $x = 0,93 \text{ mola}$.

Wydzieloną w podanych warunkach ciśnienia i temperatury objętość fosforowodoru obliczyć można z równania Clapeyrona:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,93 \text{ mol} \cdot (8,31 \text{ J/mol}) \cdot 300 \text{ K}}{1,1997 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,02 \text{ m}^3$$

Przykład 13. Jaka jest wydajność reakcji otrzymywania żelaza



jeżeli z 800 kg Fe_2O_3 otrzymano 471,5 kg żelaza zawierającego 5% zanieczyszczeń.

Rozwiązanie. Zanieczyszczenia żelaza stanowią: $471,5 \text{ kg} \cdot 0,05 = 23,5 \text{ kg}$, wobec czego otrzymano: $471,5 \text{ kg} - 23,5 \text{ kg} = 448 \text{ kg}$ czystego żelaza. $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$, $M_{\text{tlenku}} = 160 \text{ g/mol}$. Z równania reakcji wynika, że:

z 160 kg Fe_2O_3 powinno powstać 2 · 56 kg Fe

a więc z 800 kg Fe_2O_3 powinno powstać x kg Fe

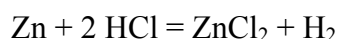
Obliczona stąd wartość $x = 560 \text{ kg}$ stanowi tak zwaną wydajność teoretyczną. Wydajność praktyczna (448 kg) jest mniejsza od wydajności teoretycznej, zwykle wyraża się ją w procentach:

$$\eta = (448/560) \cdot 100\% = 80\%$$

A więc wydajność praktyczna η reakcji otrzymywania żelaza wynosi 80%.

Przykład 14. Pod wpływem kwasu chlorowodorowego (solnego) z 28,4 g mosiądzu (stopu miedzi z cynkiem) zebrano w warunkach normalnych 6,8 dm³ wodoru. Obliczyć skład procentowy stopu.

Rozwiązanie. Z położenia miedzi w szeregu elektrochemicznym wynika, że metal ten nie reaguje z kwasami beztlenowymi. Stąd wniosek, że zebrany wodór powstał wskutek reakcji cynku z kwasem chlorowodorowym,



Na podstawie znajomości objętości molowej gazów (w warunkach normalnych) obliczyć można objętość wydzielonego wodoru:

objętość 22,4 dm³ H₂ odpowiada 1 molowi H₂

a 6,8 dm³ H₂ odpowiada x molom H₂

Z równania reakcji wynika, że z 1 mola cynku powstaje 1 mol wodoru, a więc wydzielenie 0,3 mola wodoru odpowiada tej samej ilości 0,3 mola cynku. Po uwzględnieniu masy molowej cynku (65,5 g/mol) odpowiada to masie 19,65 g cynku.

Zawartość cynku w mosiądzu wynosi więc:

$$\% \text{ Zn} = \frac{19,65 \text{ g}}{28,4 \text{ g}} \cdot 100\% = 69,2\%$$

PYTANIA I ZADANIA

- Ile cholesterolu znajduje się we krwi człowieka ważącego 70 kg, jeżeli krew stanowi ok. 7% masy ciała i zawiera średnio 1,5 promila cholesterolu.
- Ile cząsteczek tłuszczu, którego średnia masa molowa wynosi 750 g/mol, zawarte jest w komórce bakterii, jeżeli waży ona $2 \cdot 10^{-12}$ g i zawiera 2% tłuszczu?
- Organizm ludzki zawiera ok. 3% ortofosforanu wapnia, który wchodzi głównie w skład kości. Obliczyć, ile kg wapnia zawarte jest w ciele człowieka o wadze 75 kg?
- Stwierdzono, że próbka mikroorganizmów o masie 2 g to $1 \cdot 10^{12}$ komórek, które zawierają 3% tłuszczów. Ile cząsteczek tłuszczu o średniej masie cząsteczkowej 800 u zawiera jedna komórka.
- Z jakiej ilości krwi ludzkiej można uzyskać 23 mg bilirubiny, jeżeli krew zawiera około 1% bilirubiny?
- Hemoglobina (HB), białko, za pomocą którego tlen jest przenoszony z płuc do tkanek ciała, zawiera 0,34% żelaza. Obliczyć masę cząsteczkową hemoglobiny, jeżeli jedna cząsteczka hemoglobiny zawiera 4 atomy żelaza.
- Ciało człowieka, głównie kości, zawiera 3% ortofosforanu wapnia. Ile jest wapnia i fosforu w organizmie człowieka o masie 75 kg?
- Węglan o masie molowej 84 g/mol zawiera 57% masowych tlenu. Wyznaczyć masę molową i wartościowość metalu wchodzącego w skład węglanu.
- Hydroksyapatyt o wzorze $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ jest składnikiem szkliwa zębów. Obliczyć zawartość procentową wapnia w tym związku.
- Obliczyć masę żelaza zawartą w 2,5 tonach rudy o zawartości 80% $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.
- Jaki procent stanowi azot w 40% roztworze kwasu azotowego(V) ?
- Z 20 g stopu, złożonego z trzech metali: Cu, Zn i Ni, otrzymano 10,14 g ZnS i 5,08 g NiO . Obliczyć skład procentowy stopu.
- Obliczyć zawartość procentową kadmu w mieszaninie złożonej z równych części:
 - wagowych, b) molowych, CdS i CdSO_4 .
- Wyznaczyć wzory empiryczne związków o podanym składzie procentowym:
 - 15,79% glinu, 28,07% siarki, 56,14% tlenu
 - 28,25% potasu, 25,64% chloru, 46,11% tlenu
- Wyprowadzić wzór uwodnionego siarczanu miedzi wiedząc, że 7,5 g tego związku podczas prażenia traci 2,7 g wody.
- Używany do tamowania krwi, przy drobnym skaleczeniu, ałun glinowo-potasowy zawiera 45,6% wody. Ile gramów wody zawarte jest w 200 gramach tej krystalicznej substancji?
- Ile kilogramów gipsu krystalicznego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) należy poddać prażeniu, aby otrzymać 50 kg gipsu palonego ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), mającego zastosowanie w medycynie do usztywniania złamanych kończyn.
- Analiza pewnego związku chemicznego wykazała, że na 3 części wagowe węgla przypadają 0,5 części wagowej wodoru i 4 części wagowe tlenu. W 0,1 g związku znajduje się $3,34 \cdot 10^{20}$ cząsteczek. Ustalić wzór empiryczny i rzeczywisty związku.
- Witamina C zawiera 40,90% węgla, 4,58% wodoru, a resztę masy stanowi tlen. W 1 g tej witaminy znajduje się $3,42 \cdot 10^{21}$ cząsteczek. Ustalić jej wzór empiryczny i rzeczywisty.
- Z 2,2 g związku organicznego stosowanego m.in. jako rozpuszczalnik w chemii kosmetyków, powstało po spaleniu 4,4 g CO_2 i $6,022 \cdot 10^{22}$ cząsteczek wody. Gęstość bezwzględna pary tego rozpuszczalnika wynosi w warunkach normalnych 3,93 g/dm³. Ustalić wzór empiryczny i rzeczywisty tej substancji.

21. Zawartość siarki w węglu kamiennym wynosi około 2,5%. W elektrocieplowni spala się dziennie 3000 ton tego paliwa. Ile SO_2 dostaje się do atmosfery z tego źródła ?
22. Ile dm^3 wodoru powstanie w warunkach normalnych po rozpuszczeniu w kwasie mieszaniny: 1 mola Zn, 1 mola Mg i 2 moli Al ?
23. W organizmach żywych glukoza spełnia rolę łatwo przyswajalnego materiału energetycznego. Równanie reakcji utleniania glukozy jest następujące:
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{energia}$.
 Obliczyć, czy 3 mole tlenu wystarczą do spalenia 162 g glukozy?
24. 25 g chlorku amonu wykazującego działanie moczopędne zmieszano z 30 g azotanu(III) sodu: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$. Który z substratów i w jakiej ilości nie przereagował?
25. Jod stosowany w leczeniu jako środek przeciwbakteryjny, a także przeciwgrzybiczny można uzyskać w następującej reakcji: $2 \text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ile gramów jodu powstanie z 120 g KI, jeżeli wydajność reakcji wynosi 75%?
26. Glicynę można otrzymać z kwasu chlorooctowego i amoniaku według reakcji:
 $\text{ClCH}_2\text{COOH} + 2 \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.
 Ile gramów glicyny powstanie z 250 g kwasu chlorooctowego, gdy wydajność reakcji wynosi 75% ?
27. Z jaką wydajnością przebiega reakcja:
 $\text{HCOOK} + \text{HNO}_3 = \text{HCOOH} + \text{KNO}_3$
 jeżeli z 4,2 g HCOOK powstało 0,035 mola kwasu mrówkowego ?
28. Metaliczna miedź reaguje ze stężonym kwasem azotowym(V) zgodnie z równaniem reakcji:
 $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 Z 2,65 g miedzi powstało 2,3 g NO_2 . Ile procent miedzi przereagowało ?
29. Wydajność reakcji syntezy chlorowodoru wynosi 35%. Jaką objętość wodoru odmierzonego w warunkach normalnych należy użyć do otrzymania 2,7 kg chlorowodoru ?
30. Ile gramów etanolu można otrzymać przez całkowitą fermentację 0,5 kg glukozy, jeżeli zachodząca reakcja przebiega z wydajnością 75%:
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$
31. Z 4 g mieszaniny NaCl i BaCl_2 otrzymano 8,61 g AgCl. Obliczyć skład procentowy tej mieszaniny.

Rozdział 9

ROZTWORY. STĘŻENIA

Pierwiastki i związki chemiczne rzadko występują w postaci czystej, tworząc najczęściej mieszaniny wieloskładnikowe. W mieszaninach zwanych **heterogenicznymi** poszczególne składniki zachowują swoje właściwości tworząc odrębne fazy dające łatwo się rozdzielić. Układy wieloskładnikowe **homogeniczne** zwane są **roztworami rzeczywistymi** lub **właściwymi**. Zawierają one składniki rozdrobnione na cząstki o rozmiarach pojedynczych atomów lub cząsteczek tzn. $10^{-10} \div 10^{-9}$ m. W roztworach rzeczywistych wszystkie składniki tworzą jedną fazę, a roztwór w całej swojej objętości posiada jednakowy skład i właściwości.

Roztwór składa się z rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Za rozpuszczalnik zazwyczaj uważa się ten składnik, który występuje w roztworze w zdecydowanym nadmiarze lub zachowuje w nim swój poprzedni stan skupienia.

Roztwory mogą występować w różnych stanach skupienia: ciekłym (roztwór cukru lub kwasu octowego w wodzie), gazowym (powietrze) lub stałym (stopy metali).

Roztwór, w którym można rozpuścić dodatkową ilość substancji rozpuszczonej nazywa się **nienasyconym**. **Roztwór nasycony**, to taki, który w określonej temperaturze zawiera maksymalną ilość substancji rozpuszczonej. Ilość substancji zawarta w określonej ilości roztworu lub rozpuszczalnika w roztworze nasyconym zwana jest **rozpuszczalnością**. Najczęściej podaje się rozpuszczalność w gramach substancji przypadającej na 100 gramów rozpuszczalnika. Zawartość substancji w dowolnym roztworze określa się przez podanie stężenia.

Stężeniem roztworu nazywa się zawartość substancji rozpuszczonej w określonej ilości roztworu lub rozpuszczalnika. Można je wyrażać między innymi jako stężenie procentowe lub molowe.

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

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

gdzie: m_s – masa substancji,

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

m_o – masa rozpuszczalnika.

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

$$c = \frac{n}{V} \text{ [mol / dm}^3\text{]} \quad (2)$$

Liczba moli substancji: $n = m/M$, gdzie m – masa substancji rozpuszczonej, zaś M – masa molowa substancji:

$$c = \frac{m}{M \cdot V} \quad (3)$$

Wymiar mol/dm³ oznaczać można symbolem M. Zatem dwumolowy roztwór można określić jako roztwór, dla którego $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ lub 2 M.

Przykład 1. 20 g cukru wprowadzono do 100 g wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie.
$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g} + 20 \text{ g}} \cdot 100\% = 16,6\%$$

Przykład 2. Ile gramów KCl i ile gramów wody należy odważyć, aby sporządzić 400 g 20% roztworu tej substancji.

Rozwiązanie. Liczba gramów (x) czystego KCl zawarta w 400 g 20% roztworu wynosi:

$$x = \frac{400 \text{ g} \cdot 20\%}{100 \text{ g}} = 80 \text{ g}$$

Należy więc odważyć 80 g KCl oraz $400 \text{ g} - 80 \text{ g} = 320 \text{ g}$ wody.

Przykład 3. Do 400 g 25% roztworu cukru dolano 400 cm³ wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie. Aby obliczyć stężenie procentowe c_p roztworu po rozcieńczeniu należy wyznaczyć masę rozpuszczonego cukru m_s :

$$m_s = \frac{m_r \cdot c_p}{100\%} = \frac{400 \text{ g} \cdot 25\%}{100\%} = 100 \text{ g}$$

Masa cukru (100 g) pozostaje taka sama, a masa roztworu po dodaniu wody:

$m_r = 400 \text{ g} + 400 \text{ g} = 800 \text{ g}$. Stężenie procentowe roztworu po rozcieńczeniu wynosi zatem:

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{100 \text{ g}}{800 \text{ g}} \cdot 100\% = 12,5\%$$

Przykład 4. Ile gramów 40% roztworu kwasu azotowego(V) należy dodać do 300 g 20% roztworu tego kwasu, aby otrzymać 25% roztwór ?

Rozwiązanie. Masa bezwodnego HNO₃ m_{s3} w roztworze po zmieszaniu jest równa sumie mas kwasu w pierwszym m_{s1} i drugim m_{s2} roztworze: $m_{s1} + m_{s2} = m_{s3}$.

Ze wzoru (1) wiadomo, że: $m_s = m_{r1} \cdot \frac{c_p}{100\%}$

Masy roztworów są również addytywne, więc: $m_{r3} = m_{r1} + m_{r2}$

Można zatem ułożyć równanie:

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

i po podstawieniu odpowiednich wartości:

$$m_{r1} \cdot 0,40 + 300 \text{ g} \cdot 0,20 = (m_{r1} + 300 \text{ g}) \cdot 0,25$$

stąd: $m_{r1} = 100 \text{ g}$

Należy dodać 100 g 40% roztworu HNO_3 .

Przykład 5. Obliczyć stężenie procentowe roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie 12 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 50 g wody.

Rozwiązanie. Aby w sposób prawidłowy obliczyć stężenie procentowe w roztworze soli uwodnionej pamiętać trzeba, że substancję rozpuszczoną stanowi w roztworze sól bezwodna. Należy więc najpierw obliczyć zawartość soli bezwodnej w 12 g soli uwodnionej. Znając masy molowe soli uwodnionej i soli bezwodnej można ją obliczyć z zależności:

w	278 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	zawarte jest	152 g FeSO_4
a w	12 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	zawarte jest	x g FeSO_4

stąd: $x = 6,56 \text{ g FeSO}_4$

Stężenie procentowe w roztworze otrzymanym przez rozpuszczenie 12 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 50 g wody wynosi więc:

$$c'_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{6,56 \text{ g}}{50 \text{ g} + 12 \text{ g}} \cdot 100\% = 10,6\%$$

Przykład 6. Ile gramów $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ należy użyć, aby otrzymać 500 cm^3 0,6 M roztworu ?

Rozwiązanie. Znając objętość i stężenie roztworu oblicza się liczbę moli CuSO_4 , która ma być użyta do otrzymania roztworu: $n = c \cdot V = 0,6 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,5 \text{ dm}^3 = 0,3 \text{ mola}$.

Ponieważ w 1 molu soli uwodnionej znajduje się 1 mol CuSO_4 , zatem do przygotowania roztworu powinna być użyta taka sama liczba moli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Masa molowa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wynosi $M = 250 \text{ g/mol}$, zatem $m = n \cdot M = 0,3 \text{ mol} \cdot 250 \text{ g/mol} = 75 \text{ g}$.

Należy więc użyć 75 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Przykład 7. Ile cm^3 6 M HCl należy użyć do przygotowania 200 g 10% roztworu ?

Rozwiązanie. Znając masę roztworu i stężenie oblicza się liczbę gramów HCl potrzebną do jego przygotowania:

$$m_s = \frac{m_r \cdot c_p}{100\%} = \frac{200 \text{ g} \cdot 10\%}{100\%} = 20 \text{ g}$$

Następnie oblicza się jaką to stanowi liczbę moli: $n = \frac{20 \text{ g}}{36 \text{ g}} = 0,55 \text{ mola}$.

Znając stężenie roztworu wyjściowego należy obliczyć, w jakiej objętości roztworu zawarta jest

taka liczba moli: $V = \frac{n}{c} = \frac{0,55 \text{ mol}}{6 \text{ mol/dm}^3} = 0,09 \text{ dm}^3 = 90 \text{ cm}^3$.

Należy użyć 90 cm^3 6 M roztworu HCl.

Przykład 8. 35% roztwór kwasu siarkowego(VI) posiada gęstość $1,25 \text{ kg/dm}^3$. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Rozwiązanie. Ponieważ gęstość roztworu wynosi $1,25 \text{ kg/dm}^3 = 1,25 \text{ g/cm}^3$ ($1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ zaś $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$), wobec tego masa 1 dm^3 takiego roztworu wynosi:

$$m = 1,25 \text{ g/cm}^3 \cdot 1000 \text{ cm}^3 = 1250 \text{ g}$$

Masę czystego kwasu siarkowego zawartą w tej ilości roztworu można obliczyć z proporcji uwzględniającej stężenie procentowe roztworu, lub z przekształconego wzoru na stężenie procentowe:

$$m_s = \frac{c_p}{100} \cdot m_r = \frac{35\%}{100\%} \cdot 1250 \text{ g} = 437,5 \text{ g}$$

co stanowi:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{437,5 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 4,46 \text{ mola}$$

Ponieważ ta liczba moli zawarta jest w 1 dm^3 roztworu oznacza to, że roztwór posiada stężenie $4,46 \text{ mola/dm}^3$.

Przykład 9. Obliczyć stężenie procentowe 1,6 M roztworu MgCl_2 , którego gęstość wynosi $1,15 \text{ kg/dm}^3$.

Rozwiązanie. Liczbę gramów soli zawartą w 1 dm^3 roztworu oblicza się z przekształcenia wzoru (3) na stężenie molowe:

$$m = c \cdot M \cdot V = 1,6 \text{ mol/dm}^3 \cdot 95 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ dm}^3 = 152 \text{ g}$$

Ta ilość substancji zawarta jest w masie 1 dm^3 roztworu czyli 1150 g. Procentowość wagowa roztworu wynosi zatem:

$$c_p = \frac{152 \text{ g}}{1150 \text{ g}} \cdot 100\% = 13,2\%$$

Przykład 10. Po rozpuszczeniu 71 g Na_2SO_4 w 500 cm^3 wody objętość roztworu wzrosła o 6%. Obliczyć gęstość roztworu, jego stężenie procentowe i molowe.

Rozwiązanie. Objętość otrzymanego roztworu wynosi: $500 \text{ cm}^3 + 0,06 \cdot 500 \text{ cm}^3 = 530 \text{ cm}^3$ a jego masa: $500 \text{ g} + 71 \text{ g} = 571 \text{ g}$.

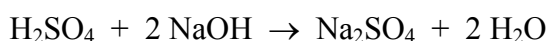
Zatem gęstość roztworu:
$$d = \frac{m}{V} = \frac{571 \text{ g}}{530 \text{ cm}^3} = 1,08 \text{ g/cm}^3$$

Stężenie procentowe:
$$c_p = \frac{71 \text{ g}}{571 \text{ g}} \cdot 100\% = 12,4\%$$

Stężenie molowe:
$$c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{71 \text{ g}}{142 \text{ g/mol} \cdot 0,53 \text{ dm}^3} = 0,94 \text{ mol/dm}^3$$

Przykład 11. Na zobojętnienie 20 cm^3 roztworu NaOH zużyto 25 cm^3 $0,05 \text{ M}$ roztworu H_2SO_4 . Ile miligramów NaOH zawierał roztwór ?

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



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

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

Przykład 12. W wyniku reakcji miedzi z 50 cm^3 roztworu HNO_3 wydzielilo się, w warunkach normalnych, 448 cm^3 tlenku azotu(II). Obliczyć stężenie molowe kwasu.

Rozwiązanie. Z reakcji: $3 \text{ Cu} + 8 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ NO}^\uparrow + 4 \text{ H}_2\text{O}$

wynika, iż z : 8 moli HNO_3 powstaje $2 \cdot 22,4 \text{ dm}^3 = 44,8 \text{ dm}^3 \text{ NO}$

zatem z: $x \text{ moli}$ powstaje $0,448 \text{ dm}^3 \text{ NO}$

$$x = 0,08 \text{ mola HNO}_3$$

Ponieważ ta liczba moli zawarta jest w 50 cm^3 roztworu, zatem: $c = \frac{0,08 \text{ mola}}{0,05 \text{ dm}^3} = 1,6 \text{ M}$

PYTANIA I ZADANIA

1. Tabletki aspiryny zawiera $0,325 \text{ g}$ aktywnego składnika kwasu acetylosalicylowego. Jakie jest stężenie procentowe kwasu acetylosalicylowego w ciele 75 kg osoby, która połknęła 2 tabletki aspiryny?
2. 10% roztwór jodu w etanolu nazywa się jodyną i jest stosowany jako antyseptyk. Jakie było początkowe stężenie procentowe roztworu jodu, jeżeli do 500 g tego roztworu dodano 250 g alkoholu i otrzymano 10% roztwór?
3. Stosowany przy dużym upływie krwi płyn fizjologiczny przygotowuje się rozpuszczając $2,25 \text{ g}$ NaCl w $247,75 \text{ g}$ wody. Jakie jest jego stężenie procentowe ? Ile soli wprowadza się do organizmu wraz z 500 g płynu?

4. Stężenie etanolu we krwi równe $0,007 \text{ g/cm}^3$ wywołuje objawy zatrucia. Jaka objętość spożytej 35% wódki o gęstości $0,95 \text{ g/cm}^3$ wywoła te objawy, zakładając, że cała ilość spożytego alkoholu znajduje się we krwi (5 dm^3). Gęstość bezwodnego etanolu wynosi $0,79 \text{ g/cm}^3$.
5. Spirytus salicylowy to 2% roztwór kwasu salicylowego w 70% etanolu stosowany jako środek wysuszający i odkażający skórę. Mając do dyspozycji krystaliczny $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, 96% etanol ($d = 0,8 \text{ g/cm}^3$) i wodę, obliczyć, ile gramów kwasu oraz ile mililitrów wody i alkoholu należy użyć do przygotowania 200 g spirytusu salicylowego.
6. Stężenie jonu Mg^{2+} w surowicy krwi wynosi $9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Obliczyć, ile miligramów tego kationu znajduje się w 500 cm^3 surowicy.
7. Azotan(V) srebra stosowany jest jako środek odkażający. Zewnętrznie na skórę stosuje się go jako wodny roztwór o stężeniu 2%. Obliczyć, ile gramów AgNO_3 należy odważyć, aby sporządzić 450 g roztworu o podanym stężeniu.
8. 3% roztwór H_2O_2 (woda utleniona) jest stosowany do odkażania ran. Obliczyć ile gramów perhydrolu (30% H_2O_2) należy odważyć, aby sporządzić 120 g wody utlenionej.
9. 5% roztwór kwasu mrówkowego jest stosowany jako składnik preparatów wywołujących przekrwienie skóry. Mając do dyspozycji 40% roztwór HCOOH o gęstości $1,1 \text{ g/cm}^3$ sporządzić 0,25 M roztwór tego kwasu.
10. Jodyna jest 10 procentowym roztworem jodu w alkoholu etylowym. Obliczyć ile gramów jodu i ile cm^3 alkoholu ($d = 0,791 \text{ g/cm}^3$) należy użyć do sporządzenia 500 g jodyny.
11. Ile g chlorku wapnia, stosowanego w medycynie w chorobach alergicznych, znajduje się w 150 cm^3 roztworu o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$?
12. Siarczan(VI) cynku działa miejscowo ściągająco. Jakie będzie stężenie procentowe 0,2M roztworu ZnSO_4 o gęstości $d = 1,08 \text{ g/cm}^3$?
13. Azotan(V) srebra może być stosowany jako środek odkażający, a jako 10-20% roztwór służy do niszczenia tkanek. W jaki sposób należy sporządzić 600 cm^3 12% roztworu Azotanu(V) srebra o gęstości $d = 1,1 \text{ g/cm}^3$? Ilu molowy jest otrzymany roztwór?
14. Ile cm^3 roztworu NaCl o stężeniu 20 g/100cm^3 i $0,5/100 \text{ cm}^3$ należy zmieszać ze sobą w celu otrzymania 200 cm^3 roztworu o stężeniu $0,8 \text{ g/100cm}^3$ (*solutio physiologica*)?
15. W przypadku dużego upływu krwi do organizmu wprowadza się płyn fizjologiczny. Obliczyć jakie jest stężenie m/m tego płynu wiedząc, że 200 g tego roztworu zawiera 2 g chlorku sodu. Ile g soli należy wprowadzić do organizmu wstrzykując 70 g płynu fizjologicznego?
16. Kwasu ortoborowego używamy do płukania gardła i do przemywania oczu przy oparzeniu wodorotlenkami. Ile g kwasu ortoborowego zawarte jest w 250 ml 4 g/200 ml roztworu H_3BO_3 ?
17. Do oznaczania kreatyniny w surowicy krwi stosuje się kwas pikrynowy. Ile g tego kwasu należy użyć w celu przygotowania 51% roztworu o gęstości $1,075 \text{ g/cm}^3$?

Rozdział 10

SZYBKOŚĆ REAKCJI. RÓWNOWAGA CHEMICZNA. TERMODYNAMIKA I TERMOCHEMIA

1. Szybkość reakcji

Szybkość reakcji zależy od budowy i charakteru chemicznego substancji. Reakcje między jonami w rozpuszczalnikach polarnych przebiegają zwykle natychmiast, tak że trudno jest zmierzyć ich szybkość, natomiast reakcje z udziałem związków o wiązaniach kowalencyjnych zachodzą w tych warunkach znacznie wolniej i łatwo jest obserwować wpływ różnych czynników na szybkość procesu i kierunek zmian.

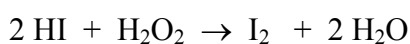
Dział chemii opisujący szybkość reakcji nosi nazwę kinetyki chemicznej. Do reakcji dochodzi podczas tzw. zderzeń aktywnych, czyli zderzeń cząsteczek obdarzonych energią równą lub większą od **energii aktywacji**. Czynniki, które mają wpływ na liczbę takich zderzeń decydują o szybkości reakcji chemicznych. Wśród nich najważniejszymi są: rodzaj i stężenie reagentów (w przypadku gazów mogą to być ich ciśnienia cząstkowe), temperatura, obecność katalizatora. W odniesieniu do reakcji zachodzących w roztworach istotną rolę odgrywa także rodzaj rozpuszczalnika, natomiast, gdy w reakcji bierze udział substancja stała – stopień jej rozdrobnienia.

Miarą szybkości reakcji chemicznej jest zmiana stężenia substratu lub produktu reakcji w jednostce czasu:

$$v = \pm dc/dt$$

Gdy zmiana stężenia dotyczy produktu reakcji, w równaniu tym stosujemy znak „+”, gdy przedmiotem badań jest stężenie substratu, które maleje w trakcie trwania reakcji, wprowadzamy znak „-”. Stężenia pozostałych substancji zmieniają się w sposób równoważny, wynikający ze stechiometrii reakcji.

Stechiometryczne równanie reakcji w niewielu przypadkach pozwala na wnioskowanie, w jakim stopniu szybkość badanej reakcji zależy od stężeń reagentów. Najczęściej reakcje chemiczne przebiegają etapami i o szybkości całej reakcji decyduje jej najwolniejszy etap. Wyznaczone doświadczalnie równanie, podające zależność szybkości reakcji od stężeń reagentów, nosi nazwę **równania kinetycznego** i opisuje najwolniejszy etap reakcji. Znajomość takiego równania pozwala na wnioskowanie o mechanizmie reakcji. Przykładowo, dla reakcji:



równanie kinetyczne ma postać: $v = k \cdot c_{\text{HI}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}$

a stężenie HI występuje w nim w pierwszej potędze, a nie w drugiej, jak mógłby sugerować zapis reakcji. Świadczy to o tym, że powyższa reakcja przebiega etapowo, a w najwolniejszym etapie reagują ze sobą 1 mol HI z 1 molem H_2O_2 .

Współczynnik **k** występujący w równaniu kinetycznym nosi nazwę **stałej szybkości reakcji**. Jest on liczbowo równy szybkości danej reakcji, gdy stężenia substancji wynoszą 1 mol/dm³. Wartość stałej szybkości zależy od: rodzaju reakcji, temperatury i katalizatora.

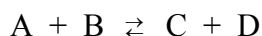
Zgodnie z teorią kinetyczną, liczba skutecznych zderzeń, a więc i **szybkość reakcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury**, zarówno dla reakcji endo- jak i egzotermicznych. Przybliżona **reguła van't Hoffa** mówi, że przy wzroście temperatury o 10 stopni szybkość reakcji wzrasta 2 ÷ 4 razy (w przypadku reakcji egzotermicznych współczynnik ten przyjmuje wartość bliską 2, w reakcjach endotermicznych zbliża się do 4).

W przypadku wielu reakcji duży wpływ na ich szybkość wywierają **katalizatory**. Nazwę tę stosuje się zwykle do substancji przyspieszających reakcje, substancje opóźniające zwane są **inhibitorami**. Katalizatory uczestniczą w różnych etapach reakcji poprzez udział w tzw. kompleksach aktywnych i produktach pośrednich. W ostatecznym wyniku nie ulegają przemianom chemicznym. Ich wpływ na szybkość reakcji polega na obniżeniu energii aktywacji, w wyniku czego większa liczba zderzeń cząsteczek substratów staje się zderzeniami aktywnymi, prowadzącymi do reakcji.

Katalizator może występować w tym samym stanie skupienia, co substraty reakcji, wówczas mamy do czynienia z **katalizą homogeniczną**. Gdy stanowi on odrębną fazę w układzie reagującym, katalizowana reakcja przebiega na granicy faz i mówimy wówczas o **katalizie heterogenicznej**. Przebieg niektórych reakcji przyspiesza jeden z jej produktów – jest to wówczas **autokataliza**.

2. Równowaga chemiczna

Większość reakcji chemicznych należy do odwracalnych, co zaznacza się w zapisie reakcji używając dwóch, przeciwnie skierowanych strzałek, np.



W takim układzie reakcje mogą przebiegać w obu kierunkach. Rozpatrzmy reakcje przebiegające w układzie homogenicznym. Po zmieszaniu substratów A i B zostaje zapoczątkowana reakcja, której szybkość wyraża równanie:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$$

Maleje ona w miarę zużywania się substratów. Z kolei, powstawanie produktów powoduje wzrost szybkości reakcji odwrotnej, opisanej równaniem:

$$v_2 = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$$

Gdy szybkości obu reakcji stają się równe ($v_1 = v_2$), układ osiąga **stan równowagi chemicznej**, który ma charakter dynamiczny. Oznacza to, iż mimo że w stanie równowagi stężenia substratów i produktów reakcji pozostają stałe, obie reakcje bieżą, lecz z jednakowymi szybkościami.

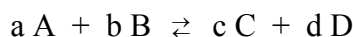
Stan równowagi chemicznej opisuje **prawo działania mas** (prawo Guldberga i Waage'go):

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

gdzie: [A], [B], [C], [D] - stężenia molowe substratów i produktów reakcji w stanie równowagi (stężenia równowagowe)

K_c – stężeniowa stała równowagi, której wartość zależy od rodzaju reakcji i temperatury, nie zależy natomiast od stężeń reagentów (w pierwszym przybliżeniu) i od obecności katalizatora; katalizator w jednakowym stopniu zmienia szybkość obu reakcji, zaletą jego stosowania jest jedynie szybsze osiągnięcie stanu równowagi chemicznej.

Dla reakcji o bardziej skomplikowanej stechiometrii:

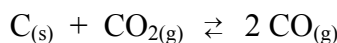


stężeniowa stała równowagi ma postać:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

W zapisach reakcji powinny znajdować się informacje o stanie skupienia poszczególnych reagentów w warunkach prowadzonego procesu: stan gazowy (g), ciekły (c), stały (s). Najczęściej jednak te adnotacje podaje się tylko w przypadkach wątpliwych, lub dla podkreślenia wpływu danego czynnika na stan równowagi.

W układach niejednorodnych, zawierających fazę gazową i stałą, lub ciekłą i stałą, w równaniach przedstawiających prawo działania mas nie uwzględnia się substancji stałych, np. dla reakcji:



wyrażenie na stałą równowagi ma postać:

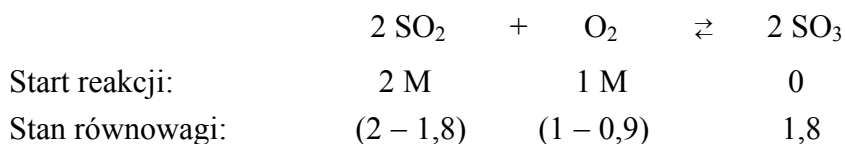
$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Poniżej przedstawiono przykłady obliczania stałych równowagi i stężeń równowagowych substancji.

Przykład 1. Obliczyć wartość stałej równowagi K_c reakcji: $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)}$ w

warunkach doświadczenia, jeżeli początkowe stężenia SO_2 i O_2 wynosiły 2 i 1 mol/dm³, a równowagowe stężenie SO_3 było równe 1,8 M.

Rozwiązanie. Do obliczenia wartości stałej równowagi konieczna jest znajomość wartości stężeń równowagowych substratów i produktów reakcji. Sposób ich obliczania można w skróconej formie przedstawić na schemacie:

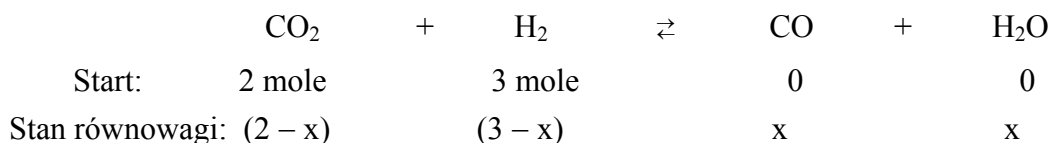


Stała równowagi K_c tej reakcji w warunkach doświadczenia jest równa:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{[1,8]^2}{[0,2]^2 \cdot [0,1]} = 810$$

Przykład 2. Stała równowagi K_c reakcji: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ w warunkach doświadczenia jest równa 1. Reakcję zapoczątkowano po zmieszaniu 2 moli CO_2 i 3 moli H_2 . Obliczyć liczbę moli CO po osiągnięciu przez reakcję stanu równowagi.

Rozwiązanie. Zgodnie z wprowadzonym poprzednio schematycznym zapisem :



Po podstawieniu równowagowych ilości moli do wyrażenia na stałą równowagi otrzymuje się równanie:

$$K_c = \frac{x^2}{(2-x) \cdot (3-x)} = 1$$

stąd: $x^2 = 6 - 5x + x^2$ i $5x = 6$ a $x = 1,2$ mola

Do celów praktycznych wykorzystuje się **możliwość przesuwania stanu równowagi** poprzez:

- zmianę stężeń substratów i produktów (w przypadku gazów można zmieniać także ich ciśnienia cząstkowe);
- w niektórych przypadkach zmianę ciśnienia całkowitego, jakiemu poddany jest układ;
- zmianę temperatury.

Zmiana stężeń lub ciśnień nie wpływa na wartość stężeniowej i ciśnieniowej stałej równowagi reakcji (K_c i K_p) a jedynie zmienia stan równowagi, podczas gdy zmiana temperatury ma wpływ zarówno na stan jak i stałą równowagi.

O kierunku przesuwania stanu równowagi pod wpływem wyżej wymienionych czynników mówi tzw. **reguła przekory (reguła Le Chateliera-Brauna)**. Zgodnie z tą regułą, jeżeli

na układ pozostający w stanie równowagi zadziała jakiś bodziec, to układ będzie dążyć do zminimalizowania wpływu tego bodźca poprzez osiągnięcie nowego stanu równowagi. Często krótko formuluje się tę regułę: każdej akcji towarzyszy kontrakcja.

Poniżej przedstawione zostaną kolejno możliwości przesuwania stanu równowagi na skutek działania poszczególnych czynników.

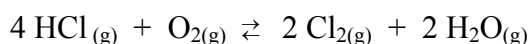
Zwiększenie stężenia substratów, np. w reakcji: $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ powoduje zwiększenie mianownika w wyrażeniu na stałą równowagi tej reakcji :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Konieczność zachowania stałej wartości K_c wymaga zwiększenia stężenia produktu reakcji, tak więc jest to równoznaczne z przesunięciem równowagi reakcji w prawo. Ten sam cel można osiągnąć zmniejszając stężenie produktów reakcji, a więc np. usuwając je z naczynia reakcyjnego. W niektórych przypadkach odbywa się to w znacznym stopniu samorzutnie, a równowaga takich reakcji jest tak daleko przesunięta w prawo, że można je uważać za praktycznie nieodwracalne. Ma to miejsce, gdy:

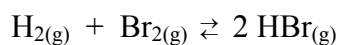
- w reakcji przebiegającej w naczyniu otwartym jeden z produktów jest gazem opuszczającym środowisko reakcji, np.: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_{2(g)}$
- w reakcji między substancjami rozpuszczonymi w roztworze powstaje trudno rozpuszczalny produkt, wytrącający się z roztworu, np. $2 \text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + 2 \text{KNO}_3$
- w reakcji między substancjami jonowymi powstaje słabo zdysocjowany produkt, np.
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Zmiana całkowitego ciśnienia (na skutek zmiany objętości układu), pod którym pozostaje reagujący układ, ma wpływ na położenie stanu równowagi reakcji przebiegających z udziałem substancji gazowych, ale tylko wtedy, gdy liczby moli gazowych substratów i produktów nie są sobie równe, tzn. gdy na skutek reakcji zmienia się objętość gazowego układu. Na przykład równowaga reakcji :



po zwiększeniu ciśnienia przesunie się w prawo, (w kierunku mniejszej objętości reagentów), jakkolwiek wartość stałej równowagi nie ulegnie zmianie.

W przypadku reakcji:



ciśnienie nie ma wpływu na jej równowagę, gdyż suma liczby moli gazowych substratów jest równa liczbie moli gazowego produktu reakcji.

Czynnikiem wpływającym zarówno na stan równowagi jak i na wartość stałej równo-

wagi, jest **temperatura**. W przypadku reakcji egzotermicznej, podwyższenie temperatury cofa reakcję i zmniejsza wartość stałej równowagi. Zgodnie z przyjętą powszechnie konwencją termodynamiczną, w reakcjach egzotermicznych zmiana entalpii (ΔH) ma znak ujemny, w endotermicznych – dodatni. Tak więc zapis:



informuje, że reakcja tworzenia podtlenku azotu jest reakcją endotermiczną i podwyższenie temperatury zwiększa wydajność tej reakcji, równowaga przesuwa się w prawo, a wartość stałej równowagi rośnie.

3. Termodynamika a termochemia

Termodynamika zajmuje się przemianami ciepła w pracę i pracy w ciepło, przemianami jednych form energii w drugie oraz badaniem praw i zależności rządzących tymi przemianami. Należy do podstawowych metod badawczych, a poznanie jej praw i zasad pozwala zrozumieć przebieg reakcji chemicznych, ich kierunek, efekty energetyczne i zależność od warunków zewnętrznych. Znajomość praw termodynamiki pozwala stwierdzić czy dany proces może zajść w danych warunkach, jak zewnętrzne parametry powinny wpłynąć na stan równowagi, jakiej należy oczekiwać wydajności, jakie będą efekty energetyczne.

Termodynamika chemiczna stosuje ogólne zasady do wyjaśniania procesów chemicznych i towarzyszących im efektów energetycznych. Jej działem jest **termochemia** zajmująca się efektami cieplnymi reakcji chemicznych

I zasada termodynamiki zwana zasadą zachowania energii mówi, że w układzie izolowanym energia wewnętrzna U pozostaje niezmienną. Oznacza to, że $U = \text{const.}$, a $\Delta U = 0$. Zmiana energii wewnętrznej układu otwartego ΔU może nastąpić na sposób ciepła Q lub na sposób pracy W , czyli: $\Delta U = Q + W$ gdzie $W = -p\Delta V$ (praca objętościowa).

Ciepło reakcji chemicznej

Większość procesów zachodzących w przyrodzie, a także w warunkach laboratoryjnych zachodzi pod stałym ciśnieniem zewnętrznym równym 1 atm. ($1,013 \cdot 10^5$ Pa). Są to tzw. procesy izobaryczne. Dla warunków izobarycznych dogodnie jest zdefiniowanie nowej funkcji termodynamicznej zwanej **entalpią H** , wykazującej podobne jak energia wewnętrzna, właściwości funkcji stanu:

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{jeśli brak jest pracy objętościowej}).$$

Prawo Hessa – ciepło reakcji chemicznej (w warunkach izobarycznych lub izochorycznych) nie zależy od drogi którą biegnie reakcja a jedynie od stanu początkowego i końcowego reakcji.

Równania termochemiczne – równania chemiczne w których przy każdym symbolu substancji chemicznej podaje się jej stan skupienia lub odmianę krystalograficzną oraz ciepło reakcji zachodzącej przy stałym ciśnieniu czyli entalpię reakcji ΔH .

Entalpię reakcji nazywamy **entalpią standardową** jeżeli reakcja jest prowadzona w ten sposób że przed jej rozpoczęciem poszczególne substraty a po jej zakończeniu poszczególne produkty znajdują się rozdzielone w osobnych zbiornikach pod ciśnieniem $1.013 \cdot 10^5$ Pa (1 atm.). Standaryzuje się również temperaturę i podaje entalpię standardową w formie ΔH_T° , gdzie T najczęściej wynosi $25^\circ\text{C} = 298$ K.

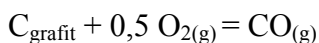
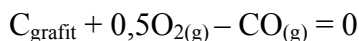
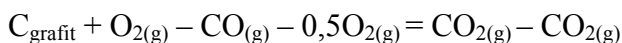
Prawo Hessa pozwala na obliczanie nieznanymi entalpii ze znanych wartości entalpii kilku innych odpowiednio dobranych reakcji (obliczenia takie stosuje się kiedy bezpośredni pomiar ciepła reakcji jest niemożliwy lub utrudniony).

Przykład 3. Ciepło spalania grafitu do tlenku węgla jest trudne do wyznaczenia, bo obok CO zawsze powstaje zawsze pewna ilość CO_2 . Wyznaczyć je, jeżeli znane są ciepła spalania następujących substancji: $\text{C}_{\text{grafit}} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta H_1 = -393,5$ kJ/mol oraz $\text{CO} + 0,5 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta H_2 = -282,96$ kJ/mol.

Rozwiązanie.



odejmując stronami równania 1) i 2) otrzymujemy:



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393,5 - (-282,96) = -110,54 \text{ kJ/mol}$$

Prawo Hessa pozwala również obliczać standardowe entalpie reakcji jeśli znane są standardowe entalpie tworzenia lub na podstawie entalpii spalania wszystkich substratów i produktów tej reakcji. W tym celu od sumy standardowych entalpii tworzenia produktów odejmuje się sumę standardowych entalpii tworzenia substratów:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{substr.}}$$

Inaczej: efekt cieplny reakcji jest równy różnicy ciepł tworzenia produktów i substratów reakcji, przy czym **standardowe entalpie tworzenia pierwiastków** przyjmowane są umownie jako równe zero.

Z kolei:

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_{\text{substr.}} - \Sigma \Delta H_{\text{prod}}$$

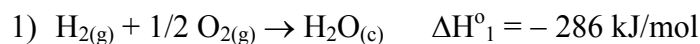
Efekt energetyczny reakcji można też obliczyć korzystając z energii wiązań występujących w cząsteczkach substratów i produktów. Każdą reakcję można bowiem rozłożyć na 2 etapy: rozerwanie wiązań w cząsteczkach substratów, a następnie utworzenie z powstałych atomów cząsteczek produktów.

Przykład 4. Obliczyć standardową entalpię reakcji (ΔH_r°) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ na podstawie entalpii tworzenia związków: $\text{NH}_3(\text{g}) \Delta H_1^\circ = -46,19 \text{ kJ/mol}$, $\text{HCl}(\text{g}) \Delta H_2^\circ = -92,3 \text{ kJ/mol}$ oraz $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \Delta H_3^\circ = -315,39 \text{ kJ/mol}$.

Rozwiązanie. $\Delta H_r^\circ = -315,39 - [-46,19 + (-92,3)] = -176,9 \text{ kJ/mol}$

Przykład 5. Obliczyć entalpię tworzenia $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ w warunkach standardowych: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ wiedząc, że entalpia tworzenia wody ciekłej wynosi -286 kJ/mol , a entalpia parowania wody wynosi 44 kJ/mol .

Rozwiązanie. Wiedząc, że:



Jak widać efekt energetyczny przemiany (1) jest równy :

$$\Delta H^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = 44 \text{ kJ/mol} - (-286 \text{ kJ/mol}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

Przykład 6. Mieszanina składająca się z tlenu i wodoru zmieszanych w stosunku molowym 2 : 1 jest nazywana mieszanina piorunującą. Korzystając z wartości entalpii z poprzedniego zadania obliczyć, jaka energia zostanie przekazana do otoczenia podczas wybuchu 60 dm^3 mieszaniny piorunującej (objętość zmierzona w warunkach normalnych), jeśli produktem jest $\text{H}_2\text{O}(\text{c})$.

Rozwiązanie. Z równania 1) w przykładzie 5: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{c}) \quad \Delta H_1^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$ wynika, że:

wybuchowi $1,5 \cdot 22,4 \text{ dm}^3$ mieszaniny H_2 i O_2 odpowiada 286 kJ energii
a 60 dm^3 odpowiada $x \text{ kJ}$

$$x = 510 \text{ kJ}$$

PYTANIA I ZADANIA

1. Jak zmieni się szybkość reakcji: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, przebiegającej według równania kinetycznego $v = k \cdot c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$, po dwukrotnym zwiększeniu objętości naczynia ?
2. W jakim kierunku przesunie się równowaga reakcji: $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$, $\Delta H > 0$
 - a) po zmniejszeniu objętości układu,
 - b) po zwiększeniu ilości węgla,
 - c) po podwyższeniu temperatury,
 - d) po wprowadzeniu katalizatora?
3. Jak wpłynie na równowagę następujących reakcji :
 - I. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H < 0$
 - II. $2 \text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ $\Delta H > 0$
 - a) zwiększenie ciśnienia, na skutek zmiany objętości układu, b) podwyższenie temperatury.
4. W mieszaninie o objętości 1 dm^3 zawierającej 4 mole N_2 i 10 moli H_2 przeprowadzono reakcję syntezy amoniaku. Po osiągnięciu stanu równowagi w naczyniu znajdowało się 5 moli NH_3 . Obliczyć stężenia równowagowe azotu i wodoru oraz wartość stałej równowagi reakcji w warunkach doświadczenia.
5. Do syntezy NH_3 użyto 24g wodoru i 140g azotu. W wyniku reakcji powstało 51g NH_3 . Objętość mieszaniny wynosi 5 dm^3 . Obliczyć stałą równowagi reakcji.
6. Obliczyć entalpię reakcji: $2 \text{KNO}_{3(s)} \rightarrow 2 \text{KNO}_{2(s)} + \text{O}_2$ wiedząc, że podczas rozkładu 20 g KNO_3 układ pobiera 24,5 kJ ciepła.
7. Obliczyć entalpię reakcji: $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $\Delta H_x = ?$ mając następujące dane:

$$\text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} \quad \Delta H = -75 \text{ kJ}$$

$$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \quad \Delta H = -394 \text{ kJ}$$

$$\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad \Delta H = -242 \text{ kJ}$$
8. Obliczyć standardową entalpię reakcji: $\text{K}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} \rightarrow 2 \text{KOH}_{(s)}$ na podstawie entalpii tworzenia: K_2O : -362 kJ/mol , H_2O : -286 kJ/mol oraz KOH : -425 kJ/mol .

Rozdział 11

DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA

Według Arrheniusa dysocjacja elektrolityczna jest to rozpad substancji (elektrolitów) na jony pod wpływem rozpuszczalnika. Roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny, co spowodowane jest obecnością w takich układach jonów, zdolnych do przenoszenia ładunku elektrycznego. Roztwory takie charakteryzuje zatem przewodnictwo elektryczne. Elektrolity należą do przewodników „drugiego rodzaju”, w przeciwieństwie do metali i stopów, które są przewodnikami „pierwszego rodzaju”. Mechanizm przewodzenia w elektrolitach polega na uporządkowanym ruchu jonów w polu elektrycznym. Swoboda ruchu jonów, w porównaniu z ruchem elektronów jest znacznie ograniczona, ze względu na ich wymiary oraz wzajemne oddziaływanie między jonami. Zatem przewodnictwo elektrolitów jest znacznie mniejsze niż przewodnictwo metali i zależy od stężeń jonów, ich ruchliwości oraz temperatury.

Elektrolitami mogą być zarówno związki jonowe (NaCl, KNO₃), jak i cząsteczkowe, o budowie polarnej, np. H₂SO₄, HCl.

Proces dysocjacji zachodzi łatwo w rozpuszczalnikach polarnych, tzn. o dużej wartości przenikalności elektrycznej. Rozpuszczalnik polarny zmniejsza (w przypadku związków jonowych) oddziaływania elektrostatyczne między jonami. Z tego powodu dysocjacja zachodzi szczególnie łatwo w wodzie, dla której wartość przenikalności elektrycznej wynosi około 80.

Do ilościowej interpretacji procesu dysocjacji elektrolitycznej Arrhenius wprowadził pojęcie stopnia i stałej dysocjacji.

Stopień dysocjacji określa stosunek ilości (lub stężenia) elektrolitu, który uległ dysocjacji do całkowitej ilości (stężenia) elektrolitu, wprowadzonego do roztworu.

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

Z definicji tej wynika, że α zawarte jest w granicach $0 \div 1$ lub, po wyrażeniu tej wielkości w procentach $0 < \alpha < 100\%$.

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

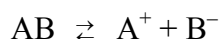
Pomiary wykazały, że stopień dysocjacji wzrasta ze zmniejszaniem się stężenia roztworu i w bardzo rozcieńczonych roztworach elektrolitów stopień dysocjacji zbliża się do jedności, czyli gdy $c \rightarrow 0$ to $\alpha \rightarrow 1$.

Dysocjację elektrolitów słabych i średniej mocy można traktować jako proces odwra-

calny i dlatego dodatek do takich roztworów elektrolitu mocnego, zawierającego jony wspólne z jonami elektrolitu badanego powoduje, zgodnie z zasadą równowagi chemicznej, cofnięcie jego dysocjacji, a zatem zmniejszenie stopnia dysocjacji.

W roztworach elektrolitów słabych, pomiędzy jonami powstałymi w wyniku dysocjacji i częścią niezdisocjowaną elektrolitu ustala się, podlegający prawu działania mas, stan równowagi.

Dla elektrolitu typu AB, dysocjującego według równania:



stała równowagi K_c określona jest wzorem:

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

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

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

$[AB]$ – stężenie niezdisocjowanej części elektrolitu.

Wielkość stałej dysocjacji zależy od rodzaju elektrolitu, temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, w pierwszym przybliżeniu nie zależy natomiast od stężenia elektrolitu, jeśli roztwór jest dostatecznie rozcieńczony. Pojęcie stałej dysocjacji traci sens dla elektrolitów całkowicie zdysocjowanych (mocnych), brak jest bowiem w takich roztworach cząsteczek niezdisocjowanych. Stała dysocjacji odzwierciedla więc moc elektrolitów słabych. Elektrolitami słabymi są takie, których stała dysocjacji jest mniejsza niż 10^{-4} .

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

– kwasy: HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HClO₃,

– zasady: NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂,

– sole, dobrze rozpuszczalne w wodzie (za wyjątkiem niektórych soli rtęci).

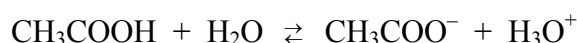
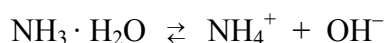
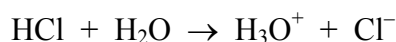
Do elektrolitów **słabych** zaliczamy m.in.:

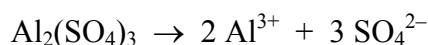
– kwasy: HF, H₃PO₄, HNO₂, H₂SO₃, szczawiowy (H₂C₂O₄), mrówkowy (HCOOH),

– zasady: aminy alifatyczne.

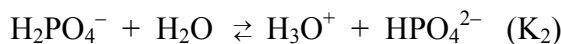
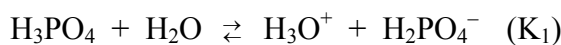
Do **bardzo słabych** elektrolitów należą m.in. kwas węglowy (H₂CO₃), cyjanowodorowy (HCN), siarkowodorowy (H₂S), octowy oraz zasady: amoniak i aminy aromatyczne.

Poniżej podano przykładowo równania dysocjacji różnych elektrolitów:





Kwasy wieloprotonowe dysocjują stopniowo, zaś poszczególne etapy dysocjacji charakteryzują kolejne stałe dysocjacji, przy czym $K_1 \gg K_2 \gg K_3$. Dla przykładu, dysocjacja kwasu fosforowego(V) zachodzi zgodnie z równaniami:



W roztworze takiego kwasu, oprócz niezdisocjowanych cząsteczek H_3PO_4 , obecne są jony H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} przy czym, z porównania wartości ich stężeń wynika, że:

$$[\text{H}^+] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg [\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{PO}_4^{3-}]$$

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



stężenia poszczególnych indywiduów w stanie równowagi wynoszą:

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

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

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

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

skąd:

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

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

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

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

Przykład 1. Obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych w 0,005 M roztworze $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

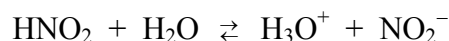
Rozwiązanie. Wodorotlenek baru jest mocnym elektrolitem, dysocjującym według równania:



Z równania wynika, że liczba moli jonów OH^- jest dwukrotnie większa niż $\text{Ba}(\text{OH})_2$, zatem stężenie jonów wodorotlenowych $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,005 = 10^{-2} \text{ M}$

Przykład 2. Stopień dysocjacji kwasu azotowego(III) w 0,01 M wodnym roztworze wynosi 18%. Obliczyć stężenie molowe jonów oraz stężenie niezdisocjowanej części kwasu.

Rozwiązanie. Kwas azotowy(III) dysocjuje wg równania:



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

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

Stężenie niezdisocjowanej części kwasu wynosi:

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

Przykład 3. W 0,1 M roztworze kwasu HA stężenie jonów H_3O^+ wynosi 0,01 M. Obliczyć stopień i stałą dysocjacji tego kwasu.



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

Zatem:
$$\alpha = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ czyli } 10\%$$

Stałą dysocjacji obliczamy z zależności:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{0,01 \cdot 0,01}{0,1 - 0,01} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Przykład 4. Obliczyć stałą dysocjacji kwasu fluorowodorowego, wiedząc, że w 0,01 molowym roztworze stopień dysocjacji wynosi 22%.

Rozwiązanie. Ponieważ stopień dysocjacji $\alpha > 0,05$, należy skorzystać z zależności:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} = \frac{(0,22)^2 \cdot 0,01}{(1 - 0,22)} = 6,2 \cdot 10^{-4}$$

Jonowy zapis reakcji

Reakcje chemiczne w roztworach wodnych w większości przypadków związane są z reakcjami, w których uczestniczą jony. Jedną z podstawowych reakcji tego typu jest zobojętnianie kwasów i zasad. Dla przykładu rozpatrzona zostanie reakcja pomiędzy roztworem wodorotlenku sodu i kwasem solnym. Ponieważ zarówno wymienione związki jak i powstający w wyniku reakcji chlorek sodu są dobrze rozpuszczalnymi w wodzie mocnymi elektrolitami, zatem występują w roztworze wyłącznie w postaci jonów. Przebieg reakcji pomiędzy nimi

opisuje równanie:

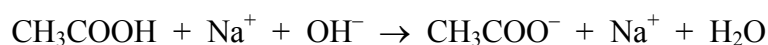


Z zapisu wynika, że jony Na^+ i Cl^- nie biorą udziału w reakcji – występują w równaniu zarówno po stronie substratów jak i produktów, natomiast w istocie reakcja zachodzi pomiędzy jonami H_3O^+ oraz OH^- :

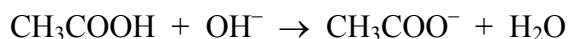


Jest to najprostszy zapis reakcji zobojętniania mocnego kwasu mocną zasadą.

Zobojętnianie słabego kwasu np. octowego, występującego w roztworze wodnym głównie w postaci cząsteczek niezdysoncjowanych (CH_3COOH), mocną zasadą na przykład NaOH przedstawia równanie:

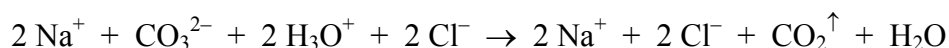


Powstająca w wyniku reakcji sól jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i całkowicie zdysocjowana. Jonowy zapis powyższej reakcji przedstawia równanie:

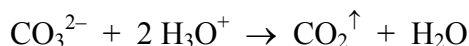


Reakcje kwasów bądź zasad z solami zachodzą wówczas, gdy w wyniku tych reakcji ulega zmniejszeniu stężenie jonów w roztworze, to znaczy, gdy w wyniku reakcji powstaje związek lotny, trudno rozpuszczalny lub słabiej zdysocjowany niż substraty. O reakcjach tego typu, zaliczanych do reakcji wymiany podwójnej była mowa w rozdziale 11 (równowaga chemiczna).

Jeżeli do roztworu węglanu sodu (Na_2CO_3) wprowadzi się kwas solny, to zajdzie reakcja, którą przedstawić można równaniem:

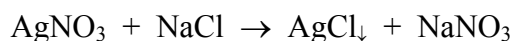


Z równania wynika, iż w rzeczywistości reakcja zachodzi pomiędzy jonami CO_3^{2-} i H_3O^+ :

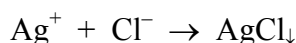


w wyniku której wydziela się gazowy dwutlenek węgla.

Reakcje pomiędzy dobrze rozpuszczalnymi solami zachodzą wówczas, gdy jedna z soli będąca produktem reakcji jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Na przykład



Istota tej przemiany sprowadza się do reakcji:



Po zmieszaniu roztworów NaNO_3 i KCl nie obserwuje się żadnych zmian w roztworze, co oznacza, iż nie zachodzi tu żadna reakcja. W roztworze występuje mieszanina jonów Na^+ , NO_3^- , K^+ i Cl^- i dopiero po odparowaniu pewnej ilości rozpuszczalnika, kiedy powstanie nasycony roztwór w stosunku do NaCl (jako trudniej rozpuszczalnej soli) zacznie się on wytrącać z roztworu.

PYTANIA I ZADANIA

1. Do dwóch probówek zawierających roztwór amoniaku dodano: do pierwszej – wody, do drugiej – roztworu NaOH. Jak wpłynie to na stopień i stałą dysocjacji amoniaku ?
2. Podać równania dysocjacji kwasu siarkowego(IV) oraz wyrażenia na kolejne stałe dysocjacji. Uszeregować występujące w roztworze jony według malejących wartości ich stężeń.
3. Kryterium podziału elektrolitów na mocne i słabe.
4. Po rozpuszczeniu 0,01 mola kwasu octowego w wodzie 20% cząsteczek kwasu uległo dysocjacji. Ile cząsteczek niezdysocjowanych, ile moli jonów H_3O^+ i ile jonów octanowych zawiera roztwór ?
5. Zmieszano równe objętości 0,5 M MgCl_2 oraz 2 M NaCl. Obliczyć stężenie jonów Cl^- w otrzymanym roztworze.
6. W roztworze 0,2 M kwasu HA stężenie jonów $[\text{A}^-]$ wynosi 0,02 mol/dm³. Obliczyć stopień i stałą dysocjacji kwasu.
7. W wodnym roztworze kwasu HR stężenie jonów wodorowych $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,15$ mol/dm³ zaś stężenie cząsteczek niezdysocjowanych kwasu $[\text{HR}] = 1,5$ mol/dm³. Obliczyć stopień i stałą dysocjacji kwasu.
8. Obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych w 0,1 M roztworze amoniaku, którego stała dysocjacji wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$ (przyjąć, że $\alpha < 5\%$).
9. Obliczyć stężenie molowe każdego z jonów w 0,01 M roztworze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, przy założeniu całkowitej dysocjacji soli.
10. Ile moli cząstek (jonów i cząsteczek) znajduje się w 100 cm³ 0,1 M roztworu HCOOH, jeżeli stopień dysocjacji kwasu w tym roztworze wynosi 5,4% ?
11. Podczas dysocjacji elektrolitycznej 2 moli $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ powstanie: mole kationów glinu, anionów azotanowych(V), gramów NO_3^- .
12. W którym roztworze stężenie jonów H_3O^+ jest większe: w 1 M roztworze HF ($\alpha = 15\%$) czy w 0,1 M roztworze HCl ($\alpha = 100\%$) ?
13. Obliczyć stałą dysocjacji kwasu jednoprotonowego (HR) w 0,1 M roztworze, jeżeli stężenie jonów wodorowych w tym roztworze wynosi 0,01 M.

Rozdział 12

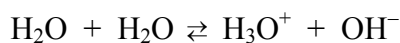
RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH WODNYCH

Iloczyn jonowy wody, pH

Chemicznie czysta woda wykazuje nieznaczne przewodnictwo elektryczne, które spowodowane jest jej **autodysocjacją**. Oznacza to, że cząsteczki wody w niewielkim stopniu dysocjują na jony wodorowe i wodorotlenowe:



W roztworze nie istnieją swobodne jony H^+ , lecz kationy hydroniowe (oksoniowe) H_3O^+ , czyli uwodnione jony wodorowe ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$), stąd autodysocjację wody należy zapisywać w sposób umowny jako:



Reakcja autodysocjacji wody jest reakcją odwracalną. Równowagę tę opisuje stała dysocjacji:

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

Wartość tej stałej równowagi w warunkach standardowych (ciśnienie $p = 1013,25$ hPa, temperatura $t = 25^\circ\text{C}$) wynosi $K = 3,25 \cdot 10^{-18}$. Ponieważ stężenie molowe wody $[\text{H}_2\text{O}]$ jest wielkością stałą, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,5$ mol/dm³, to iloczyn $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w$ jest również wielkością stałą w danej temperaturze i nazywany jest **iloczynem jonowym wody**:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,25 \cdot 10^{-18} \cdot (55,5)^2 = 1 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \quad (1)$$

W czystej wodzie, w temperaturze 25°C , stężenia $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ są równe:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Przykład 1. Obliczyć pH roztworu, w którym: a) stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$,

b) stężenie jonów $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$.

Rozwiązanie. a) Jeżeli $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$ to $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-1} = 1$

b) Jeżeli $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$ to $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = 2$,

zatem $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$

lub: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 12$

Przykład 2. Obliczyć stężenie anionów wodorotlenowych w roztworze, którego $\text{pH} = 8$.

Rozwiązanie. $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 8$ więc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$; zatem z iloczynu jonowego wody: $K_w = 1 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ wynika, że $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, lub inaczej: jeżeli $\text{pH} = 8$ to $\text{pOH} = 14 - 8 = 6$ a więc $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

Wskaźniki pH

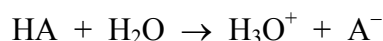
Do przybliżonego określania odczynu roztworu (pH) stosuje się substancje zmieniające barwę w zależności od stężenia jonów H_3O^+ i OH^- - nazywa się je **wskaźnikami pH**, **wskaźnikami kwasowo-zasadowymi** lub **indykatorami**. Na ogół są nimi słabe kwasy lub zasady organiczne, których postać niezdysoncjowana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

Każdy wskaźnik zmienia barwę po przekroczeniu charakterystycznych dla niego wartości pH, przy czym zmiana barwy nie następuje skokowo, lecz w pewnym zakresie pH (zwykle około dwóch jednostek). Ten zakres jest charakterystyczny dla danego wskaźnika. Barwa przejściowa tego zakresu pochodzi od nałożenia się barw obu postaci skrajnych.

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

pH roztworów mocnych kwasów i zasad

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



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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}} \quad (2)$$

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

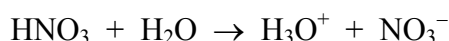
$$[\text{OH}^-] = c_{\text{MeOH}} \quad (3)$$

Przykład 3. W 500 cm³ wodnego roztworu znajduje się 0,02 mola kwasu azotowego(V). Obliczyć pH tego roztworu.

Rozwiązanie. Stężenie molowe HNO₃ w tym roztworze wynosi:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,04 \text{ mol/dm}^3$$

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



wobec tego stężenie kationów H_3O^+ jest równe stężeniu molowemu kwasu $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,04 \text{ M}$, a $\text{pH} = -\log 0,04 = 1,4$.

Przykład 4. W 200 cm³ wody rozpuszczono 0,4 g wodorotlenku sodu. Obliczyć pH tego roztworu.

Rozwiązanie. Stężenie molowe NaOH w otrzymanym roztworze wynosi:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,4 \text{ g}}{(40 \text{ g/mol}) \cdot 0,2 \text{ dm}^3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

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

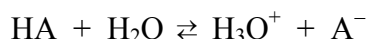


to stężenie jonów OH^- jest równe stężeniu molowemu zasady $[\text{OH}^-] = 0,05 \text{ M}$,

zatem: $\text{pOH} = -\log 0,05 = 1,3$ a $\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$.

pH roztworów słabych kwasów i zasad

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



dla którego jest spełniony następujący warunek:

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

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

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

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

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

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

wówczas:

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

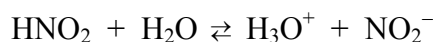
skąd:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HA}}} \quad (4)$$

Wzór (4) na obliczanie $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ma charakter przybliżony i stosuje się go wówczas, gdy spełniony jest warunek: $c_{\text{HA}}/K_a > 400$. Ten warunek jest na przykład spełniony dla jednoprotonowych, słabych kwasów takich jak: HClO, HCN, CH₃COOH i C₆H₅COOH, jeżeli ich stężenie molowe $c_{\text{HA}} > \sim 0,03 \text{ mol/dm}^3$, a dla roztworów wodnych HNO₂ i HCOOH dla $c_{\text{HA}} > \sim 0,2 \text{ mol/dm}^3$. Dla mniejszych stężeń wzór na $[\text{H}_3\text{O}^+]$ jest bardziej skomplikowany.

Przykład 5. Obliczyć pH 0,3 M roztworu kwasu azotowego(III), którego stała $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Rozwiązanie. Kwas HNO₂ dysocjuje zgodnie z równaniem:



Ponieważ dla $c_{\text{HNO}_2} = 0,3 \text{ M}$ spełniony jest warunek $c_{\text{HNO}_2}/K_a > 400$ to stężenie jonów H_3O^+ oblicza się z zależności (4):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HA}}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,3} = 1,2 \cdot 10^{-2}; \text{ wobec tego } \text{pH} = 1,9$$

Również znajomość stopnia dysocjacji (α) jednoprotonowego słabego kwasu oraz jego stężenia molowego (c_{HA}) jest wystarczająca do obliczenia stężenia jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w wodnym

roztworze takiego kwasu. Zależność pomiędzy tymi wielkościami została szczegółowo omówiona w poprzednim rozdziale. Jeżeli znane są wartości α i c_{HA} to:

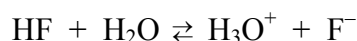
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_{\text{HA}} \quad (5)$$

Przykład 6. Stopień dysocjacji HF w 0,25 M wodnym roztworze wynosi 4%. Obliczyć pH tego roztworu oraz stałą dysocjacji kwasu fluorowodorowego.

Rozwiązanie. Korzystając z zależności (5) oblicza się stężenie jonów wodorowych:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_{\text{HA}} = 0,04 \cdot 0,25 = 0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ oraz } \text{pH} = 2$$

Z równania dysocjacji HF:



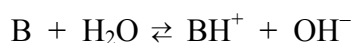
wynika, że z 1 mola cząsteczek HF otrzymuje się 1 mol kationów H_3O^+ i 1 mol anionów F^- , więc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ a $[\text{HF}] = c_{\text{HF}} - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25 - 0,01 = 0,24 \text{ mol/dm}^3$.

Na podstawie równania dysocjacji HF należy napisać wyrażenie na stałą dysocjacji tego kwasu i obliczyć jej wartość, podstawiając odpowiednie dane liczbowe:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{0,01 \cdot 0,01}{0,24} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

W przypadku kwasów wieloprotonowych w obliczeniach pH, z uwagi na małe wartości kolejnych stałych dysocjacji K_2 i K_3 , uwzględnia się tylko pierwszy etap dysocjacji.

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



dla której wyrażenie na stałą dysocjacji ma postać:

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

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_B} \quad (6)$$

Wartości stałych dysocjacji K_b niektórych zasad podano w tabeli 3.

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

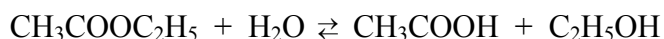
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_B \quad (7)$$

Aby obliczyć stężenie jonów H_3O^+ należy skorzystać z iloczynu jonowego wody (1).

Wzory (6) i (7) można stosować do obliczania $[\text{OH}^-]$ w rozcieńczonych wodnych roztworach amoniaku oraz niektórych amin.

Reakcje protolityczne w wodnych roztworach soli

Z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Brönsteda termin **reakcje protolityczne** oznacza procesy polegające na wymianie protonu między kwasem a zasadą. W roztworach wodnych rolę kwasu lub zasady spełnia woda, stąd omówione już reakcje dysocjacji kwasów i zasad są reakcjami protolitycznymi. Także rozpuszczaniu niektórych soli w wodzie towarzyszy reakcja jonów tej soli z cząsteczkami wody. Reakcje te powodują w roztworze wzrost stężenia jonów hydroniowych (H_3O^+) lub wodorotlenowych (OH^-), co oznacza, że roztwór przybiera odczyn kwasowy lub zasadowy. Są to również reakcje protolizy, bardzo często określane w starszych podręcznikach mianem **hydrolizy jonowej** lub ogólnie **hydrolizy**. Procesowi hydrolizy ulegają także substancje, które nie są elektrolitami i dlatego bardzo często wyróżnia się tzw. **hydrolizę cząsteczkową**. Proces ten dotyczy między innymi estrów, rozkładających się pod wpływem wody na kwas i alkohol, np.



W tym rozdziale zostaną omówione, tylko w sposób jakościowy, podstawowe zagadnienia dotyczące hydrolizy jonowej. Ulegają jej:

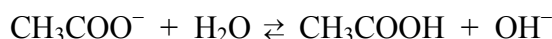
- a) sole mocnych zasad i słabych kwasów, np.: KNO_2 , Na_2SO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , Na_2S ,
- b) sole mocnych kwasów i słabych zasad, np.: NH_4Cl , NH_4Br , NH_4NO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 ,
- c) sole słabych kwasów i słabych zasad, np.: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, itp.

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

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



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

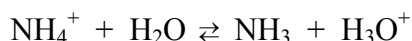


To równanie ujmuje istotę procesu zachodzącego w roztworze wodnym CH_3COONa , jest ono równaniem **protolizy anionowej** i informuje, że roztwór tej soli ma odczyn zasadowy ($\text{pH} > 7$).

Przedstawicielem soli mocnego kwasu i słabej zasady jest chlorek amonu:



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



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

PYTANIA I ZADANIA

1. pH typowego soku owocowego wynosi 3,0. Jakie jest stężenie jonów oksoniowych w soku owocowym?
2. Woda morską ma pH w granicach 7,8 - 8,3. Ile razy należy zwiększyć (lub zmniejszyć) stężenie jonów wodorowych, aby jej pH: a) wzrosło o 2 b) zmalało o 3.
3. Konserwator zabytków przygotował do grawerowania miedzianych naczyń rozcieńczone roztwory kwasu azotowego HNO_3 o stężeniach: $2,0 \text{ mol/dm}^3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ i $0,0075 \text{ mol/dm}^3$. Obliczyć $[\text{H}_3\text{O}^+]$, pH, $[\text{OH}^-]$ i pOH trzech roztworów w 25°C .
4. W 1 ml soku żołądkowego znajduje się 3 mg HCl. Jakie jest jego pH?
5. Jakie jest pH treści żołądka, jeżeli na zmiareczkowanie 10 ml tej treści zużyto 2,5 ml $0,001 \text{ M}$ roztworu ługu sodowego ?
6. 5% roztwór kwasu mrówkowego jest stosowany jako składnik preparatów wywołujących przekrwienie skóry. Obliczyć pH tego roztworu zakładając, że jego gęstość wynosi 1 g/cm^3 .
7. W 1 ml soku żołądkowego znajduje się 3 mg HCl. Jakie jest jego pH?
8. Obliczyć stężenie jonów H_3O^+ w 2% wodnym roztworze HCl o gęstości $1,01 \text{ g/cm}^3$.
9. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć 50 cm^3 $0,1 \text{ M}$ roztworu HNO_3 , aby pH otrzymanego roztworu wynosiło 2 ?
10. Obliczyć zmianę pH po 100-krotnym rozcieńczeniu: a) roztworu jednoprotonowego mocnego kwasu, b) roztworu jednoprotonowego słabego kwasu.
11. Zmieszano 50 cm^3 $0,1 \text{ M}$ roztworu HCl z 450 cm^3 $0,01 \text{ M}$ roztworu NaOH. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
12. Jaki odczyn będą wykazywały roztwory wodne następujących soli: Na_2CO_3 , K_2SO_3 , BaI_2 , KNO_3 , NH_4Br , NaNO_2 , ZnCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW

	I 1																VIII 18	
1	H 1,01																He 4,00	
2	Li 6,94	Be 9,01										B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18	
3	Na 22,99	Mg 24,31										Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,06	Cl 35,45	Ar 39,95	
4	K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,70	Cu 63,55	Zn 65,41	Ga 69,72	Ge 72,64	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80
5	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,94	Tc 97,91	Ru 101,07	Rh 102,91	Pd 106,42	Ag 107,87	Cd 112,41	In 114,82	Sn 118,71	Sb 121,76	Te 127,60	I 126,90	Xe 131,30
6	Cs 132,91	Ba 137,33	La 138,91	Hf 178,49	Ta 180,95	W 183,84	Re 186,21	Os 190,23	Ir 192,22	Pt 195,08	Au 196,97	Hg 200,59	Tl 204,38	Pb 207,20	Bi 208,98	Po 208,98	At 209,99	Rn 222,02
7	Fr 223,02	Ra 226,03	Ac 227,03	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (264)	Hs (269)	Mt (268)	Ds (271)	Rg (272)	Uub (285)	Uut (284)	Uuq (289)	Uup (288)	Uuh (292)		Uuo (293)

*	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 144,91	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
**	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)