

WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY

CHEMIA OGÓLNA I NIEORGANICZNA

TOM I

SKRYPT DLA STUDENTÓW
KIERUNKU FARMACJA





WARSZAWSKI
UNIwersYTET
MEDYCZNY

CHEMIA OGÓLNA I NIEORGANICZNA

TOM I

SKRYPT DLA STUDENTÓW KIERUNKU FARMACJA

MATERIAŁ DYDAKTYCZNY OPRACOWANY PRZEZ PRACOWNIKÓW
KATEDRY I ZAKŁADU CHEMII FARMACEUTYCZNEJ I BIOMATERIAŁÓW
WARSZAWSKIEGO UNIwersYTETU MEDYCZNEGO

Warszawa 2025

Autorzy

dr Maria Bialik	<i>Rozdziały 6, 13</i>
dr inż. Monika Budnicka	<i>Rozdział 13</i>
mgr Natalia Byra	<i>Rozdział 10</i>
dr Adam Kasiński	<i>Rozdziały 1, 2</i>
dr Sylwester Krukowski	<i>Rozdziały 4, 5, 7, 8, 16</i>
dr Karolina Mulas	<i>Rozdziały 9, 12</i>
prof. dr hab. inż. Ewa Olędzka	<i>Rozdziały 5, 6, 9, 10, 13</i>
dr hab. Edyta Pindelska	<i>Rozdziały 3, 8</i>
dr inż. Urszula Piotrowska	<i>Rozdział 7</i>
prof. dr hab. inż. Marcin Sobczak	<i>Rozdziały 1, 2</i>
dr Zdzisław Stefanowicz	<i>Rozdziały 11, 12</i>
dr Małgorzata Warowna-Grześkiewicz	<i>Rozdziały 14, 15, 16</i>

Recenzenci

dr hab. Tomasz Pawiński
dr hab. Kinga Ostrowska

Wydano za zgodą Uczelnianej Rady ds. Kształcenia WUM

ISBN 978-83-7637-661-5 – Całość
ISBN 978-83-7637-662-2 – Tom I

Skład i łamanie, zdjęcia i projekt okładki: dr Sylwester Krukowski

Wydano w Sekcji Druków Uczelnianych
Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego
tel. (22) 57 20 329
e-mail: wydawnictwo@wum.edu.pl
www.drukiuczelniarne.wum.edu.pl

Spis treści

Wprowadzenie	5
CZĘŚĆ I: Związki nieorganiczne i roztwory wodne	7
1. Nomenklatura	8
2. Wiązania chemiczne	24
3. Związki kompleksowe	32
4. Mieszanki substancji	42
5. Stężenia roztworów	52
6. Zadania rachunkowe – stężenia roztworów	68
CZĘŚĆ II: Reakcje w wodnych roztworach elektrolitów	81
7. Dysocjacja i amfoteryczność	82
8. Równowagi w roztworach związków kompleksowych	103
9. Odczyn i pH, roztwory buforowe	113
10. Zadania rachunkowe – jonizacja wody i pH mocnych elektrolitów	127
11. Hydroliza soli	139
12. Rozpuszczalność i strącanie	162
13. Zadania rachunkowe – rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności	180
CZĘŚĆ III: Utlenianie i redukcja w roztworach wodnych	193
14. Utleniacze i reduktory	194
15. Roztwarzanie metali	205
16. Reakcje redoks	215
Odpowiedzi do zadań rachunkowych	247
Literatura	252
Tablice	253

Wprowadzenie

Chemia ogólna i nieorganiczna jest przedmiotem realizowanym na początku studiów farmaceutycznych, jako uzupełnienie i rozszerzenie wybranych zagadnień z podstaw chemii oraz wprowadzenie studentów w kształcenie chemii na poziomie akademickim. Opanowanie wiedzy o podstawowych prawach chemicznych oraz preparatyki laboratoryjnej, to warunki konieczne do kontynuowania kształcenia na kierunku farmacja i realizacji kolejnych przedmiotów z zakresu fizykochemicznych podstaw farmacji, a także analizy, syntezy i technologii leków, ujętych w ministerialnych standardach kształcenia dotyczących zawodu farmaceuty. Skrypt może być również cenną pomocą dydaktyczną dla studentów innych kierunków studiów.

Materiał dydaktyczny, który oddajemy Państwu do dyspozycji został podzielony na dwa tomy. Tom I zawiera tematykę obejmującą zagadnienia z zakresu chemii ogólnej, ukierunkowane na substancje nieorganiczne, wraz z zadaniami rachunkowymi. Informacje, które pojawiały się na poprzednich etapach kształcenia nie zostały tu szczegółowo omówione, dlatego przed lekturą tego tomu zalecane jest uzupełnienie zaległości z wykorzystaniem podręczników obowiązujących w zakresie rozszerzonym liceum ogólnokształcącego. Tom II jest poświęcony klasycznej nieorganicznej analizie jakościowej, w tym właściwościom wybranych jonów i substancji nieorganicznych.

CZĘŚĆ I

ZWIĄZKI NIEORGANICZNE I ROZTWORY WODNE

Nomenklatura

1.1. Wstęp

W niniejszym rozdziale powtórzone i rozszerzone zostaną zasady nazewnictwa głównych grup związków nieorganicznych oraz jonów, które mogą być przydatne w trakcie studiów na kierunku farmacja oraz w pracy zawodowej. Zasady międzynarodowego nazewnictwa związków chemicznych określone są przez International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), natomiast stosowanie ich w języku polskim odbywa się zgodnie z zaleceniami Polskiego Towarzystwa Chemicznego (PTChem). Należy jednak pamiętać, iż do tworzenia nazw związków zaliczanych do jednej grupy mogą być stosowane różne zasady nazewnictwa, co może wprowadzać pewne zamieszanie. Obecnie stosowana nomenklatura Stocka zaczęła być powszechnie wykorzystywana w polskiej chemii od lat 90. XX wieku, dlatego wiele nazw pochodzących z poprzednich systemów nazewnictwa wciąż jest powszechnie stosowanych (np. dwutlenek węgla, nadmanganian potasu czy kwas podchlorawy). Nie należy się zatem dziwić, jeśli w starszych podręcznikach natkniemy się na nazwy, które z dzisiejszej perspektywy można uznać za błędne lub niezalecane.

Dla pewnego ułatwienia i uporządkowania nomenklatury chemicznej, w trakcie studiów na Wydziale Farmaceutycznym WUM przyjmujemy zasady obowiązujące podczas nauki w szkole ponadpodstawowej i najczęściej wykorzystywane w praktyce. Oto kilka tych, które dotyczą wszystkich grup związków nieorganicznych:

1. Liczbę atomów tego samego pierwiastka (lub grup atomów) w nazwie określa się za pomocą przedrostków wielokrotnionych: di-/dwu-, tri-/trój-, tetra-/cztero-, penta-/pięcio- itd.
2. Liczbę jednakowych grup określa się przedrostkami: bis-, tris-, tetrakis-, pentakis- itd. (począwszy od tetra- dodajemy kis-; stąd pentakis-, heksakis- itd.).
3. Jeśli dany pierwiastek zawsze występuje na tym samym stopniu utlenienia w związkach chemicznych, np. sól(I), wapń(II), glin(III), to w nazwie związku go nie podajemy.

1.2. Tlenki

Nazwy tlenków tworzymy stosując najbardziej rozpowszechniony system Stocka. Polega on na dodaniu stopnia utlenienia pierwiastka (z pominięciem znaku „+” i „-”) w postaci liczby zapisanej cyframi rzymskimi w nawiasie. Pomiędzy głównym członem nazwy a stopniem utlenienia nie stosuje się odstępów.

Należy mieć również świadomość, że ze względu na niewystarczającą precyzyjność nie zawsze można utworzyć nazwę stosując powyższy system, np. N_2O_4 – tetratlenek diazotu, Br_3O_8 – oktatlenek tribromu, nadtlutki, ponadtlutki. W niektórych przypadkach należy podać informację o liczbie atomów pierwiastka na określonym stopniu utlenienia, np. Fe_3O_4 – tlenek żelaza(II) diżelaza(III), Pb_3O_4 – tlenek diołowiu(II) ołowiu(IV). Przykłady tlenków przedstawiono w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Przykłady wzorów i nazw tlenków.

Wzór	Nazwa
Al_2O_3	tlenek glinu
BaO_2	nadtlenek baru
Br_3O_8	oktatlenek tribromu
CO	tlenek węgla(II)
CO_2	tlenek węgla(IV)
CuO	tlenek miedzi(II)
Cu_2O	tlenek miedzi(I)
CrO	tlenek chromu(II)
Cr_2O_3	tlenek chromu(III)
KO_2	ponadtlenek potasu
Mn_2O_3	tlenek manganu(III)
Mn_2O_7	tlenek manganu(VII)
Na_2O_2	nadtlenek sodu
N_2O	tlenek azotu(I)
NO	tlenek azotu(II)
N_2O_3	tlenek azotu(III)
NO_2	tlenek azotu(IV)

Wzór	Nazwa
N_2O_4	tetratlenek diazotu (<i>dimer NO_2</i>)
FeO	tlenek żelaza(II)
Fe_2O_3	tlenek żelaza(III)
Fe_3O_4	tlenek żelaza(II) diżelaza(III) (<i>uwaga: $FeO \cdot Fe_2O_3$</i>) lub: tlenek żelaza(II,III)
Pb_3O_4	tlenek diołowiu(II) ołowiu(IV) (<i>uwaga: $2PbO \cdot PbO_2$</i>) lub: tlenek ołowiu(II,IV)
SO_2	tlenek siarki(IV)
SO_3	tlenek siarki(VI)

1.3. Wodorotlenki

Analogicznie jak w przypadku tlenków, w nazewnictwie wodorotlenków stosujemy system Stocka. W przypadku niektórych wodorotlenków nie można zastosować wspomnianego systemu (np. $NH_3 \cdot H_2O$). Przykłady wodorotlenków przedstawiono w Tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Przykłady wzorów i nazw wodorotlenków.

Wzór	Nazwa
$Al(OH)_3$	wodorotlenek glinu
$Ba(OH)_2$	wodorotlenek baru
$Cr(OH)_2$	wodorotlenek chromu(II)
$Cr(OH)_3$	wodorotlenek chromu(III)
$Fe(OH)_2$	wodorotlenek żelaza(II)
$Fe(OH)_3$	wodorotlenek żelaza(III)
$Mn(OH)_2$	wodorotlenek manganu(II)
$Mn(OH)_4$	wodorotlenek manganu(IV)
$Sn(OH)_4$	wodorotlenek cyny(IV)
$NaOH$	wodorotlenek sodu
$LiOH$	wodorotlenek litu

1.4. Kwasy

1.4.1. Kwasy beztlenowe

Nazwy kwasów beztlenowych tworzymy poprzez dodanie końcówki „-wodorowy” do nazwy niemetalu, który tworzy ten kwas. Przykłady kwasów beztlenowych przedstawiono w Tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Przykłady wzorów i nazw kwasów beztlenowych.

Wzór	Nazwa
HBr	kwas bromowodorowy
HCl	kwas chlorowodorowy
HF	kwas fluorowodorowy
HI	kwas jodowodorowy
H ₂ S	kwas siarkowodorowy
HCN	kwas cyjanowodorowy
H ₂ Se	kwas selenowodorowy
HSCN	kwas tiocyjanowy / kwas rodanowodorowy (<i>uwaga: H–S–C≡N</i>)
HNCS	kwas izotiocyjanowy (<i>uwaga: H–N=C=S</i>)
<i>Tlenowe odpowiedniki dwóch ostatnich:</i>	
HO-CN	kwas cyjanowy (<i>uwaga: H–O–C≡N</i>)
HCNO	kwas piorunowy / kwas fulminowy (<i>uwaga: H–C≡N→O</i>)

1.4.2. Kwasy tlenowe

Tworząc nazwy kwasów tlenowych najczęściej stosujemy system nazewnictwa skróconego. Używany jest on do tworzenia nazw kwasów o stosunkowo prostym składzie i/lub strukturze. Na końcu nazwy kwasu tlenowego podajemy liczbę Stocka (stopień utlenienia atomu centralnego z pominięciem znaków „+” i „-”).

W nazwach niektórych kwasów stosujemy przedrostki meta-, orto- i di-/piro- (np. kwasy borowe, kwasy fosforowe, kwasy krzemowe). Przedrostek orto- oznacza maksymalne uwodnienie cząsteczki kwasu, podczas gdy meta- wskazuje na

minimalną zawartość wody. Przedrostek di-/piro- oznacza krotność liczby atomów pierwiastka innego niż tlen i wodór. Uwodnienie kwasu piro- jest pośrednie pomiędzy kwasem orto- a kwasem meta-. Przykłady wzorów i nazw kwasów tlenowych przedstawiono w Tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Przykłady wzorów i nazw kwasów tlenowych.

Wzór	Nazwa
HAsO ₂	kwas metaarsenowy(III)
H ₃ AsO ₃	kwas ortoarsenowy(III)
HAsO ₃	kwas metaarsenowy(V)
H ₃ AsO ₄	kwas ortoarsenowy(V)
HBO ₂	kwas metaborowy
H ₃ BO ₃	kwas ortoborowy
HClO	kwas chlorowy(I)
HClO ₂	kwas chlorowy(III)
HClO ₃	kwas chlorowy(V)
HClO ₄	kwas chlorowy(VII)
H ₂ CO ₃	kwas węglowy
H ₂ CrO ₄	kwas chromowy(VI)
H ₂ Cr ₂ O ₇	kwas dichromowy(VI) / kwas pirochromowy(VI)
HIO ₃	kwas jodowy(V)
HIO ₄	kwas metajodowy(VII)
H ₅ IO ₆	kwas ortojodowy(VII)
HMnO ₄	kwas manganowy(VII)
H ₂ MnO ₄	kwas manganowy(VI)
HNO ₂	kwas azotowy(III)
HNO ₃	kwas azotowy(V)
HPO ₃	kwas metafosforowy(V)
H ₃ PO ₄	kwas ortofosforowy(V)
H ₄ P ₂ O ₇	kwas difosforowy(V) / kwas pirofosforowy(V)
H ₂ SiO ₃	kwas metakrzemowy

Wzór	Nazwa
H_4SiO_4	kwasy ortokrzemowy
H_2SO_3	kwasy siarkowy(IV)
H_2SO_4	kwasy siarkowy(VI)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	kwasy tiosiarkowy(VI) / kwas tio(-II)siarkowy(VI)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	kwasy nadtlenodisiarkowy(VI)

1.5. Sole

1.5.1. Sole proste, wodorosole i hydroksosole

W przypadku soli prostych nazwa składa się z dwóch wyrazów: pierwszy określa anion (resztę kwasową), a drugi kation (zwykle metal). W nazewnictwie soli najczęściej stosujemy nomenklaturę półsystematyczną (z liczbą Stocka). Przykłady wzorów i nazw soli prostych, wodorosoli oraz hydroksosoli przedstawiono odpowiednio w Tabelach 1.5, 1.6 i 1.7.

Tabela 1.5. Przykłady wzorów i nazw soli prostych.

Wzór	Nazwa
AlF_3	fluorek glinu
AgNO_3	azotan(V) srebra(I)
BaI_2	jodek baru
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	ortofosforan(V) wapnia
CaS	siarczek wapnia
CrBr_2	bromek chromu(II)
CrCl_3	chlorek chromu(III)
CuSO_4	siarczan(VI) miedzi(II)
Cu_2SO_4	siarczan(VI) miedzi(I)
$\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_2$	ortoboran żelaza(II)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	azotan(V) żelaza(III)
$\text{Fe}(\text{NO}_2)_2$	azotan(III) żelaza(II)

Wzór	Nazwa
FeS	siarczek żelaza(II)
KBr	bromek potasu
K ₂ CrO ₄	chromian(VI) potasu
K ₂ Cr ₂ O ₇	dichromian(VI) potasu / dwuchromian(VI) potasu
KMnO ₄	manganian(VII) potasu
Mg(NO ₃) ₂	azotan(V) magnezu
NaBO ₂	metaboran sodu
NaCl	chlorek sodu
Na ₂ SO ₃	siarczan(IV) sodu
NH ₄ Cl	chlorek amonu
NH ₄ ClO ₄	chloran(VII) amonu
NH ₄ CN	cyjanek amonu
NH ₄ NO ₃	azotan(V) amonu
(NH ₄) ₂ SO ₄	siarczan(VI) amonu
SrSiO ₃	metakrzemian strontu
ZnSO ₄	siarczan(VI) cynku
Zr(CO ₃) ₂	węglan cyrkonu(IV)

Tabela 1.6. Przykłady wzorów i nazw wodorosoli.

Wzór	Nazwa
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	dwuwodoroortofosforan(V) wapnia / diwodoroortofosforan(V) wapnia
Ca(HSO ₄) ₂	wodorosiarczan(VI) wapnia
KHSO ₃	wodorosiarczan(IV) potasu
KHSO ₄	wodorosiarczan(VI) potasu
KH ₂ PO ₄	dwuwodoroortofosforan(V) potasu / diwodoroortofosforan(V) potasu
LiH ₃ SiO ₄	trójwodoroortokrzemian litu / triwodoroortokrzemian litu
Mg(HCO ₃) ₂	wodorowęglan magnezu
Na ₂ HBO ₃	wodoroortoboran sodu

Wzór	Nazwa
NH_4HCO_3	wodorowęglan amonu
$\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$	wodoroszczawian amonu
NH_4HS	wodorosiarczek amonu

Tabela 1.7. Przykłady wzorów i nazw hydroksosoli.

Wzór	Nazwa
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	chlorek dihydroksoglinu lub: chlorek dwuwodorotlenek glinu
AlOHCl_2	chlorek hydroksoglinu lub: dwuchlorek wodorotlenek glinu
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	węglan hydroksomiedzi(II) lub: węglan wodorotlenek miedzi(II)
$\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$	diortofosforan(V) tetrahydroksomiedzi(II) lub: dwuortofosforan(V) czterowodorotlenek pięciomiedzi(II)
MgOHBr	bromek hydroksomagnezu lub: bromek wodorotlenek magnezu
$(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$	siarczan(VI) hydroksomagnezu lub: siarczan(VI) wodorotlenek magnezu
FeOHSO_4	siarczan(VI) hydroksożelaza(III) lub: siarczan(VI) wodorotlenek żelaza(III)

1.5.2. Sole uwodnione (hydraty)

W strukturze krystalicznej soli w postaci ciał stałych często pojawiają się cząsteczki wody, co skutkuje powstawaniem soli uwodnionych (hydratów). Nazwę hydratu tworzy się poprzez dodanie do nazwy bezwodnej soli słowa „woda” oraz stosunku molowego soli do wody, podanego w nawiasie. Przykładowo dla $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nazwa to: chlorek żelaza(III)–woda (1/6). Alternatywnie przed nazwą soli bezwodnej można dodać wyraz informujący o ilości moli wody przypadających na jeden mol soli. I tak dla $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ będzie to: heksahydrat chlorku żelaza(III) lub sześciowodny chlorek żelaza(III). Inne przykłady soli uwodnionych przedstawiono w Tabeli 1.8.

Tabela 1.8. Przykłady wzorów i nazw hydratów.

Wzór	Nazwa
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	siarczan(VI) miedzi(II)–woda (1/5) lub: pięciowodny siarczan(VI) miedzi(II) lub: pentahydrat siarczanu(VI) miedzi(II)
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	siarczan(IV) wapnia–woda (1/2) lub: dwuwodny siarczan(IV) wapnia lub: dihydrat siarczanu(IV) wapnia

1.5.3. Sole złożone

Sole, które zawierają w swojej strukturze co najmniej dwa różne kationy bądź aniony nazywane są solami złożonymi. Ich nazwy składają się z kilku wyrazów. Tworząc je wymienia się alfabetycznie kolejne aniony, a następnie alfabetycznie kolejne kationy. Należy zwrócić uwagę, że przedrostki zwielokrotniające nie wpływają na alfabetyczną kolejność jonów. Przykładowe wzory oraz nazwy tego typu związków przedstawiono w Tabeli 1.9.

Tabela 1.9. Przykłady wzorów i nazw soli złożonych.

Wzór	Nazwa
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	bis(siarczan(VI)) glinu potasu
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	siarczan(VI) glinu–siarczan(VI) potasu (1/1)
$(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$	bis(siarczan(VI)) amonu chromu(III)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	siarczan(VI) amonu–siarczan(VI) chromu(III) (1/1)
$\text{KNa}_4\text{Cl}(\text{SO}_4)_2$	chlorek bis(siarczan(VI)) potasu tetrasodu
PbClF	chlorek fluorek ołowiu(II)
MgNH_4PO_4	ortofosforan(V) amonu magnezu
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	siarczan(VI) glinu–siarczan(VI) potasu–woda (1/1/24)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	siarczan(VI) amonu–siarczan(VI) chromu(III)–woda (1/1/24)
$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	chlorek magnezu–chlorek potasu–woda (1/1/6)

1.6. Wodorki

Nazewnictwo wodorków zależy od charakteru chemicznego pierwiastka połączanego z atomem wodoru. Wodorki metali tworzy się przez dodanie słowa „woderek” do nazwy metalu. Z kolei nazwy wodorków niemetalu tworzy się przez połączenie nazwy niemetalu z końcówką „-wodór”. Niektóre wodorki niemetalu mają też ustalone nazwy zwyczajowe (np. metan, amoniak).

W przypadku pierwiastków, które mogą tworzyć różne wodorki (np. bor) do nazwy danego wodorku dodaje się liczbę atomów wodoru w cząsteczce. Zapisuje się ją cyfrą arabską w nawiasie. W Tabeli 1.10 zawarto przykłady nazewnictwa wodorków.

Tabela 1.10. Przykłady wzorów i nazw wodorków.

Wzór	Nazwa
AlH_3	woderek glinu
AsH_3	woderek arsenu
B_4H_{10}	czteroborowodór(10) / tetraborowodór(10) / tetraboran(10)
B_2H_6	dwuborowodór(6) / diborowodór(6) / diboran(6)
BH_3	borowodór(3)
CaH_2	woderek wapnia
CH_4	metan
HBr	bromowodór
HCl	chlorowodór
HF	fluorowodór
HI	jodowodór
H_2Se	selenowodór
H_2S	siarkowodór
NaH	woderek sodu
NH_3	amoniak
N_2H_4	czterowodorek dwuazotu / hydrazyna
PH_3	woderek fosforu / fosfina
P_2H_4	czterowodorek dwufosforu
SiH_4	woderek krzemu / silan

1.7. Jony

Nazwy kationów tworzy się przez dodanie ładunku lub stopnia utlenienia w nawiasie (jeśli to konieczne) po nazwie pierwiastka oraz wyrazu „kation” (lub „jon”) przed nazwą, np. kation magnezu, jon żelaza(III).

W przypadku prostych anionów dodaje się natomiast zakończenie „-ek”, np. bromek (anion bromkowy). W przypadku jonów pochodzących od reszt kwasowych kwasów tlenowych dodaje się końcówkę „-anowy”, np. anion siarczanowy(VI) lub inaczej siarczan(VI). Przykłady nazw jonów prostych i złożonych przedstawiono w Tabelach 1.11 i 1.12.

Tabela 1.11. Przykłady wzorów i nazw jonów prostych.

Wzór	Nazwa
Fe^{3+}	jon żelaza(III)
Hg_2^{2+}	jon rtęci(I) / jon dimeru(I)
K^+	jon potasu
Mg^{2+}	jon magnezu
Ni^{2+}	jon niklu(II)
Sb^{3+}	jon antymonu(III)
Zn^{2+}	jon cynku
Br^-	jon bromkowy
C^{4-}	jon węglkowy
Cl^-	jon chlorkowy
F^-	jon fluorkowy
H^+	jon wodoru
H^-	jon wodorkowy
I^-	jon jodkowy
O_2^-	jon ditlenkowy(-1) / anion ponadtlenkowy
O_2^{2-}	jon ditlenkowy(-2) / anion nadtlenkowy
O_3^-	jon tritlenkowy(-1) / anion ozonowy
S^{2-}	jon siarczkowy

Tabela 1.12. Przykłady wzorów i nazw jonów złożonych.

Wzór	Nazwa
HS^-	jon wodorosiarczkowy
NO_2^-	jon azotanowy(III)
NO_3^-	jon azotanowy(V)
SO_3^{2-}	jon siarczanowy(IV)
HSO_3^-	jon wodorosiarczanowy(IV)
SO_4^{2-}	jon siarczanowy(VI)
HSO_4^-	jon wodorosiarczanowy(VI)
PO_4^{3-}	jon ortofosforanowy(V)
HPO_4^{2-}	jon wodoroortofosforanowy(V)
H_2PO_4^-	jon diwodoroortofosforanowy(V)
CO_3^{2-}	jon węglanowy
HCO_3^-	jon wodorowęglanowy
H_3O^+	jon oksoniowy
NH_4^+	jon amonowy
UO_2^{2+}	jon uranylowy(VI) / jon dioksouranu(VI)
SCN^-	jon tiocyjanianowy / jon rodankowy
CN^-	jon cyjankowy
AsO_3^{3-}	jon ortoarsenianowy(III)
AsO_4^{3-}	jon ortoarsenianowy(V)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	jon heksacyjanożelazianowy(II)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	jon heksacyjanożelazianowy(III)
ClO^-	jon chloranowy(I)
ClO_3^-	jon chloranowy(V)
ClO_4^-	jon chloranowy(VII)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	jon tiosiarczanowy(VI)
CrO_4^{2-}	jon chromianowy(VI)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	jon dichromianowy(VI)
HCOO^-	jon mrówczanowy

Wzór	Nazwa
CH_3COO^-	jon octanowy
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	jon szczawianowy
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	jon winianowy
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	jon cytrynianowy
MnO_4^-	jon manganianowy(VII)
BO_3^{3-}	jon ortoboranowy
SiO_3^{2-}	jon metakrzemianowy
SbO_4^{3-}	jon ortoantymonianowy(V)

1.8. Związki kompleksowe

Związki kompleksowe to cząsteczki lub jony zawierające w strukturze atom centralny i związane z nim ligandy. Cechą charakterystyczną wzoru związku kompleksowego jest **nawias kwadratowy**, w który ujmuje się połączenia ligandów z atomem centralnym. Więcej informacji na temat rodzajów i cech charakterystycznych tej grupy związków zawiera rozdział 3. Ze względu na specyficzną budowę, związki kompleksowe mają własne zasady nazewnictwa, jak opisano poniżej.

1. W nazwie kompleksu wymienia się najpierw nazwy ligandów, a następnie nazwę atomu centralnego.
2. Zapisując wzór kompleksu ligandy wymienia się w następującej kolejności: ligandy ujemne, ligandy obojętne i ligandy dodatnie (choć ligandy dodatnie występują niezwykle rzadko i pojawiają się wyłącznie w specyficznych warunkach).
W przypadku nazwy:
 - a) ligandy ujemne kończą się literą „-o”, z kolei ligandy obojętne mają różne końcówki, (najczęściej „-a” lub „-yl”), przykładowe zostały przedstawione w Tabeli 1.13,
 - b) jeżeli występuje kilka ligandów ujemnych, wymienia się je w kolejności alfabetycznej,
 - c) gdy występuje kilka ligandów obojętnych, wymienia się je w kolejności: H_2O , NH_3 , a następnie pozostałe w porządku alfabetycznym.

Tabela 1.13. Wzory i nazwy wybranych ligandów.

Wzór	Nazwa	Wzór	Nazwa
Ligandy ujemne:			
F^-	fluoro	CN^-	cyjano
Cl^-	chloro	SCN^-	tiocyjaniano / rodano
Br^-	bromo	NH_2^-	amido
I^-	jodo	NH_2^{2-}	imido
H^-	hydro	NO_2^-	azotano(III)
O^{2-}	okso	NO_3^-	azotano(V)
OH^-	hydrokso	ONO^-	nitrito-O
S^{2-}	tio	CO_3^{2-}	węglano
SO_4^{2-}	siarczano(VI)	CH_3COO^-	octano
$S_2O_3^{2-}$	tiosiarczano(VI)	$C_2O_4^{2-}$	szczawiano
Ligandy obojętne:			
H_2O	akwa	NH_3	amina
NO	nitrozył	NS	tionitrozył
CO	karbonył	CS	tiokarbonył
grupy węglowodorowe	(-yl) metyl, fenyl itd.		

- Do oznaczania liczby ligandów stosuje się przedrostki greckie: di-, tri-, tetra-, penta-, hekso-. Gdy nazwa ligandu sama w sobie zawiera liczbę (np. dipirydył, etylenodiamina), wówczas ujmuje się ją w nawias i umieszcza przed nim przedrostki: bis-, tris- i tetrakis- zamiast di-, tri- i tetra-. Przedrostki nie są brane pod uwagę przy alfabetycznym porządkowaniu nazw ligandów, np. $[Zn(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}$ to kation **tetraakwadiaminacynku** (a nie diaminatetraakwacynku).
- Stopień utlenienia atomu centralnego oznacza się cyfrą rzymską w nawiasie bezpośrednio po jego nazwie, np. chlorek heksoaminaplatyny(IV).
- W kompleksach obojętnych ładunkowo (niezjonizowanych) nazwa atomu centralnego nie odmienia się, nawet jeśli atom centralny ma dodatni stopień utlenienia, np. $[PtCl_2(NH_3)_2]$: diaminadichloro**platyna**(II).

6. W kompleksowych jonach dodatnich podaje się niezmienioną, ale odpowiednio odmienioną nazwę atomu centralnego np. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: kation heksaakwamiedzi(II), $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$: kation tetraakwadichlorożelaza(III), $[\text{CrF}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+$: kation diakwadiaminadifluorochromu(III).
7. W kompleksowych jonach ujemnych do nazwy atomu centralnego dodaje się końcówkę -anowy lub -ianowy, np. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: anion heksacyjanożelazianowy(II). W przypadku soli zawierających anion kompleksowy do nazwy atomu centralnego dodaje się końcówkę -an lub -ian, np. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: heksacyjanożelazian(II) potasu. Natomiast w przypadku kwasów następuje zmiana końcówki na -owy, np. $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: kwas heksacyjanożelazowy(II) (przed końcówką -owy nie wstawia się ani -an, ani -ian).
8. Kompleksy zawierające dwa lub więcej atomów centralnych noszą nazwę kompleksów wielordzeniowych. Ligand łączący dwa atomy centralne nosi nazwę grupy mostkowej. Oddziela się ją od pozostałej części kompleksu dywizem (-) i poprzedza jej nazwę literą μ .

W Tabeli 1.14. zostały przedstawione przykłady różnych typów związków kompleksowych wraz z nazwami.

Tabela 1.14. Przykłady wzorów i nazw związków kompleksowych.

Wzór	Nazwa
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	chlorek heksaakwachromu(III)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	azotan(V) diaminasrebra(I)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	chlorek heksaaminaplatyny(IV)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	chlorek heksaaminakobaltu(III)
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	chlorek tetraaminadichlorokobaltu(III)
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	wodorotlenek heksaaminaniklu(II)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian(III) potasu
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	heksacyjanożelazian(III) żelaza(II)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	tetrahydroksoglinian sodu
$\text{Ba}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$	tetrahydroksoglinian baru
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	tetrahydroksocynkan potasu

Wzór	Nazwa
$\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$	tetrahydroksozłocian(III) potasu
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	ditiosiarczano(VI)srebrzan(I) sodu
$\text{Na}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$	tetraazotano(V)boran sodu
$\text{Cs}[\text{ICl}_4]$	tetrachlorojodan(III) cezu
$\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$	tetrafluorooksochromian(V) potasu
$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$	tetrachloromiedzian(II) potasu
$\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$	kwasy tetrachloromiedziowy(II)
$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	triakwatrichlorochrom(III)
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	heksakarbonylchrom(0) (<i>chrom jako metal, nie kation chromu</i>)
$\text{K}[\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{NO})]$	cyjanodikarbonylnitrozylkobaltan(0) potasu
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_4]$	tetrachloromiedzian(II) heksaaminakobaltu(II)
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	anion tetrajodokadmianowy
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	anion tetratiocyjanianortęcianowy(II) (<i>tetrarodanortęcianowy(II)</i>)
$[\text{NiCl}(\text{NH}_3)_5]^+$	kation pentaaminachloroniklu(II)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	kation tetraaminamiedzi(II)
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	diaminadichloroplatyna(II) (<i>odpowiedni izomer zwyczajowo: cisplatyna</i>)

Wiązania chemiczne

2.1. Podstawowy podział wiązań chemicznych

Wiązanie chemiczne jest trwałym oddziaływaniem między atomami, jonami lub cząsteczkami, które powstaje w wyniku uwspólniania lub przeniesienia elektronów walencyjnych, prowadząc do powstania stabilnej konfiguracji elektronowej. Podstawowy podział wiązań chemicznych bierze pod uwagę ładunki elektryczne, jakie można przyporządkować poszczególnym atomom tworzącym wiązanie. Wyróżnia się tutaj wiązania kowalencyjne, kowalencyjne spolaryzowane oraz jonowe.

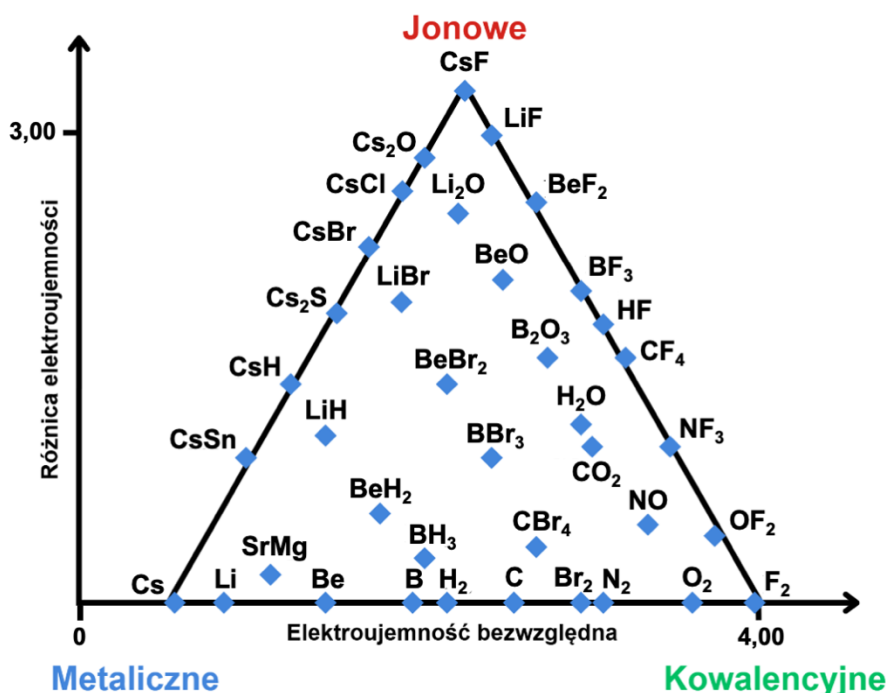
Generalnie można stwierdzić, że o rodzaju wiązania chemicznego decyduje różnica elektroujemności pierwiastków, których atomy/jony tworzą wiązanie/wiązania. Przyjmuje się z pewnym uproszczeniem, że jeżeli różnica elektroujemności:

- jest bardzo duża ($|\Delta \text{ elektroujemności}| \geq 1,7$), to przeważa wiązanie jonowe,
- jest mała ($|\Delta \text{ elektroujemności}| \leq 0,4$), to przeważa wiązanie kowalencyjne,
- przyjmuje wartości pośrednią ($0,4 < |\Delta \text{ elektroujemności}| < 1,7$), to przeważa wiązanie kowalencyjne spolaryzowane.

Poza wspomnianymi wyżej rodzajami wiązań istnieje również wiązanie metaliczne. Ten rodzaj wiązania występuje w metalach, które charakteryzują się niską elektroujemnością, w wyniku czego ich elektrony walencyjne są uwspólniane do jednej chmury elektronowej, co w znacznym stopniu odpowiada za charakterystyczne cechy tej grupy materiałów, takie jak połysk, kowalność czy wysoką przewodność elektryczną.

Wiązanie jonowe, kowalencyjne i metaliczne są przypadkami granicznymi o znaczeniu teoretycznym. Należy pamiętać, że nie istnieje wiązanie w stu procentach jonowe czy kowalencyjne. Każde wiązanie ma charakter pośredni, co oznacza, że wiązanie określone jako jonowe ma pewien udział wiązania kowalencyjnego. Podobnie określenie wiązania jako kowalencyjne mówi jedynie o przewadze konkretnego charakteru wiązania w danym ugrupowaniu chemicznym. Diagramem klasyfikującym

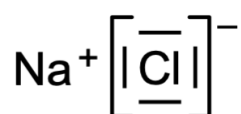
związki chemiczne pod względem rodzaju wiązania jest tzw. trójkąt wiązań, przedstawiony na Rys. 2.1. Z diagramu można odczytać jaki jest udział charakteru poszczególnych wiązań.



Rys. 2.1. Trójkąt wiązań.

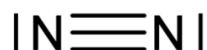
2.2. Charakterystyka wiązań chemicznych

Wiązanie jonowe to elektrostatyczne przyciąganie się kationów i anionów. Wspólna para elektronowa obu wiążących się atomów zaczyna być tak silnie przyciągana przez jądro atomu pierwiastka bardziej elektroujemnego, że porusza się ona wokół tego właśnie jądra. Atomy obydwu pierwiastków zwykle zyskują trwałą konfigurację atomu gazu szlachetnego (reguła helowca), czyli dublet (2 elektrony) lub oktet (8 elektronów). Typowym związkiem o budowie jonowej jest np. NaCl (Rys. 2.2).



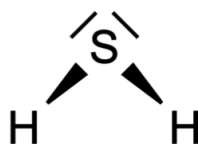
Rys. 2.2. Wiązanie jonowe w cząsteczce chlorku sodu.

Wiązanie kowalencyjne (atomowe) to wiązanie utworzone przez wspólną parę elektronową pochodzącą od obydwu łączących się atomów. Atomy w celu uzyskania konfiguracji gazu szlachetnego tworzą jedną lub kilka wspólnych par elektronowych. Wiązania typowo kowalencyjne spotykane są w homoatomowych cząsteczkach niemetali, takich jak O_2 , H_2 czy N_2 (Rys. 2.3).



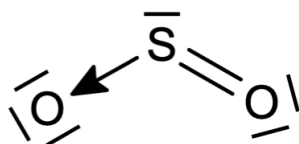
Rys. 2.3. Wiązanie kowalencyjne w cząsteczce azotu.

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane to wiązanie, w którym wiążąca para elektronowa została przesunięta w kierunku atomu pierwiastka o większej elektroujemności. Przesunięcie ładunku wewnątrz cząsteczki powoduje, że staje się ona dipolem o biegunach: dodatnim (δ^+) w pobliżu atomu pierwiastka o mniejszej elektroujemności oraz ujemnym (δ^-) w pobliżu atomu pierwiastka o większej elektroujemności. Tego typu wiązania spotyka się najczęściej w cząsteczkach heteroatomowych tworzonych przez niemetale. Przykładem tego typu cząsteczki jest H_2S (Rys. 2.4).



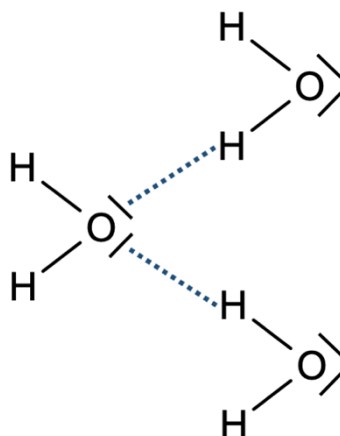
Rys. 2.4. Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane w cząsteczce siarkowodoru.

Wiązanie koordynacyjne (wiązanie donorowo-akceptorowe) to rodzaj wiązania kowalencyjnego, w którym wiążąca para elektronowa pochodzi tylko od jednego z atomów uczestniczących w wiązaniu. Atom dostarczający parę elektronową to donor, natomiast atom uwspólniający parę elektronową to akceptor. Przykładem wiązania koordynacyjnego jest wiązanie obecne w cząsteczce tlenku siarki(IV) (Rys. 2.5).



Rys. 2.5. Wiązanie koordynacyjne w cząsteczce SO_2 .

Wiązanie wodorowe nie jest wiązaniem elektronowym. Jest to wiązanie, w którym atom wodoru związany kowalencyjnie z innym atomem pierwiastka silnie elektroujemnego i o małym promieniu atomowym (np. azot, tlen, fluor,) tworzy dodatkowe słabsze wiązanie z innym atomem silnie elektroujemnego pierwiastka i mającym przynajmniej jedną wolną parę elektronową. Wyróżniamy wiązania między- i wewnątrzcząsteczkowe. Przykładem wiązania wodorowego międzycząsteczkowego jest wiązanie występujące między cząsteczkami wody (Rys. 2.6).



Rys. 2.6. Wiązanie wodorowe między cząsteczkami wody.

Wiązanie metaliczne to wiązanie chemiczne występujące w metalach. Polega na oddziaływaniu kationów tworzących sieć krystaliczną z uwolnionymi elektronami walencyjnymi tworzącymi tzw. gaz elektronowy. Elektrony walencyjne mogą poruszać się w miarę swobodnie między kationami i stanowią tzw. elektrony zdelokalizowane.

2.3. Wzory elektronowe związków chemicznych

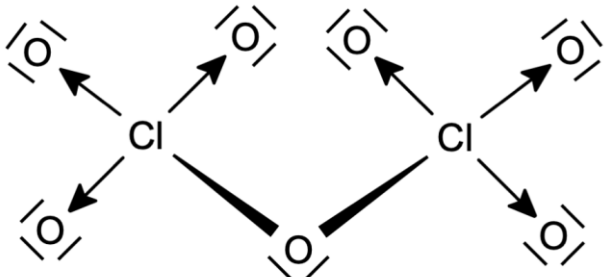
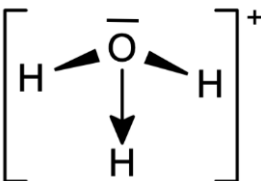
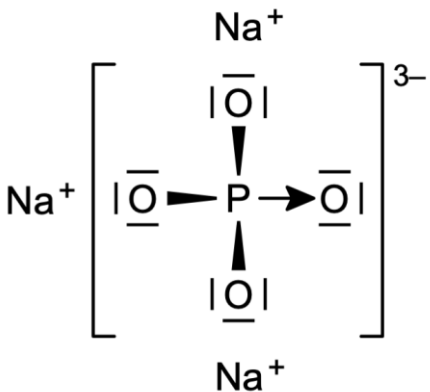
Rysując wzory elektronowe (kreskowe) związków chemicznych i jonów przyjmujemy następującą konwencję zapisu wiązania:

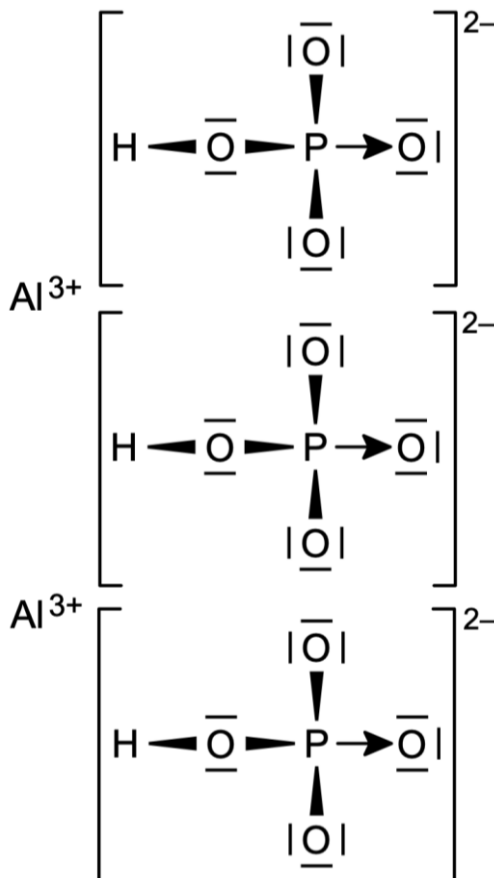
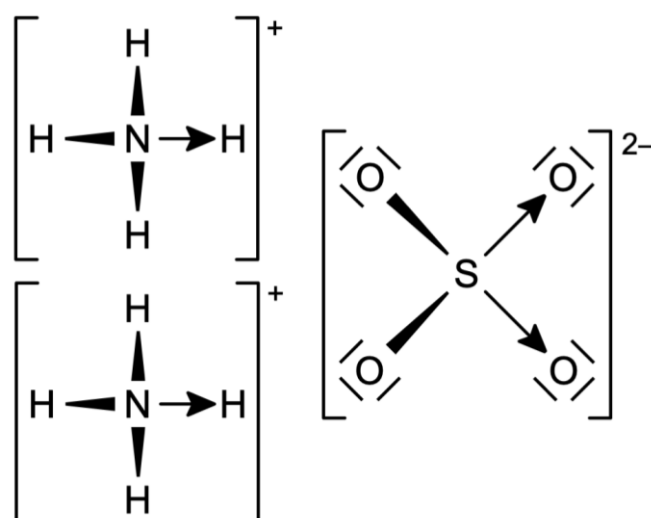
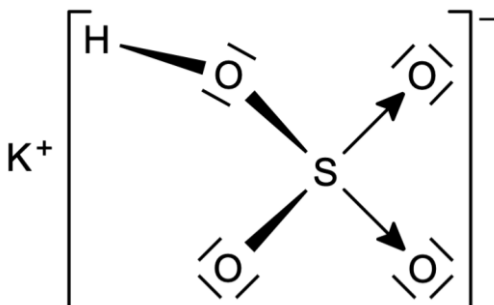
- wiązanie jonowe (+) (–)
- wiązanie kowalencyjne —
- wiązanie kowalencyjne spolaryzowane —, $\rightarrow$ lub $\leftarrow$
- wiązanie koordynacyjne $\longrightarrow$

W przypadku wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych dopuszczalny jest zapis z wykorzystaniem grotu strzałki (w celu wskazania kierunku polaryzacji) jak również bez jego wykorzystania (analogicznie jak w przypadku wiązania kowalencyjnego), kiedy pomijamy wskazywanie tego kierunku.

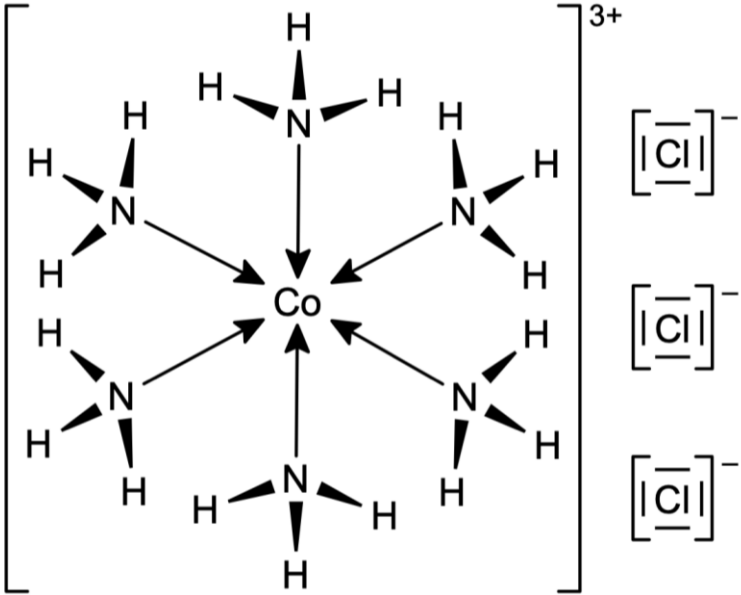
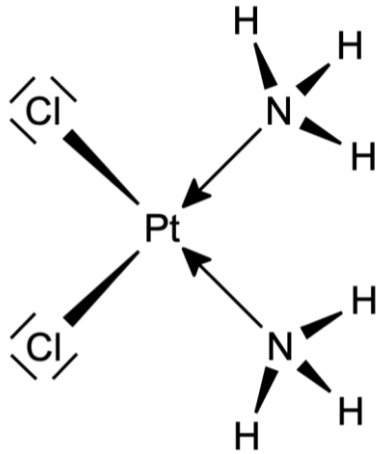
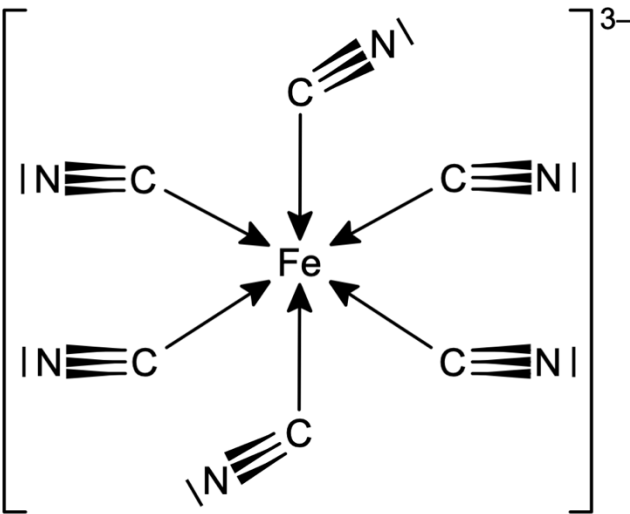
Przykłady wzorów elektronowych (kreskowych) różnych związków chemicznych przedstawiono w Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Przykłady elektronowych wzorów kreskowych.

Wzór chemiczny	Wzór elektronowy
Cl_2O_7	
H_3O^+	
Na_3PO_4	

Wzór chemiczny	Wzór elektronowy
$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
KHSO_4	

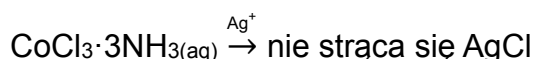
Wzór chemiczny	Wzór elektronowy
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	

Wzór chemiczny	Wzór elektronowy
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	
[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	
[Fe(CN) ₆] ³⁻	

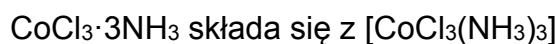
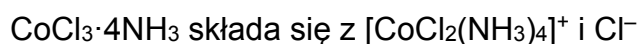
Związki kompleksowe

3.1. Podstawowe własności

Na początku XIX wieku szwajcarski chemik Alfred Werner, nazywany ojcem chemii koordynacyjnej, prowadził obszerne badania nad CoCl_3 i zauważył, że może on przyłączać inne związki (np. NH_3) tworząc bardziej złożone pochodne, np. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Na podstawie swoich obserwacji wysnuł wniosek, że atom centralny pochodzi od metalu przejściowego i otoczony jest silnie związaną pierwszą warstwą atomów i cząsteczek (tzw. pierwszą warstwą koordynacyjną), a druga warstwa jest związana dość luźno, co bezpośrednio wpływa na zachowanie tych związków w następujący sposób:



Największa ilość AgCl wytrąci się w przypadku pierwszej reakcji, a w przypadku ostatniej nie wytrąci się on w ogóle. Dzieje się tak dlatego, że występują tu dwa rodzaje chlorków. Jeden rodzaj jest związany w wewnętrznej powłoce koordynacyjnej i nie ulega strąceniu, inny zaś znajduje się w zewnętrznej powłoce jonowej i łatwo wchodzi w reakcję: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$. Stąd stało się jasne, że:



Zatem w szeregu powyższych związków Cl^- stopniowo zastępuje NH_3 w ugrupowaniu sześciu indywidualów otaczających atom centralny kobaltu. Pozostałe chlorki mogą ulegać wytrąceniu.

3.1.1. Definicje i zapis wzorów

Kompleksem nazywamy układ złożony z **atomu centralnego** (metal lub jonu metalu) otoczonego **ligandami**. Według klasycznej definicji kompleksów, ligandy (łac. *ligare* – wiązać, łączyć) łączą się z atomem centralnym za pomocą wiązań koordynacyjnych, w których atom centralny jest akceptorem, a ligandy donorami par elektronowych. Wiązanie koordynacyjne powstaje w wyniku przesunięcia wolnej pary elektronowej ligandu na puste orbitale atomu centralnego. Tak utworzone wiązanie ma charakter kowalencyjny i od zwykłych wiązań atomowych różni się jedynie sposobem tworzenia. Ligandami mogą być obojętne elektrycznie cząsteczki lub jony ujemne. Liczbę ligandów bezpośrednio połączonych z atomem centralnym nazywamy **liczbą koordynacyjną (LK)**. Jej wartość zależy zarówno od atomu centralnego, jak i od rodzaju przyłączających się do niego ligandów. Duży ładunek i niewielkie rozmiary atomu centralnego sprzyjają tworzeniu kompleksu, podobnie jak odpowiednia elektroujemność ligandu. Utworzone kompleksy pod kątem ich zapisu cząsteczkowego można podzielić na następujące grupy:

- „obojętne”, np. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (nikiel jako niezjonizowany metal, skompleksowany cząsteczkami CO),
- kwasy, np. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (anion w formie kompleksu),
- wodorotlenki, np. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (kation w formie kompleksu),
- sole, w których przynajmniej jeden jon jest kompleksem, np. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (kation w formie kompleksu), $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (anion w formie kompleksu).

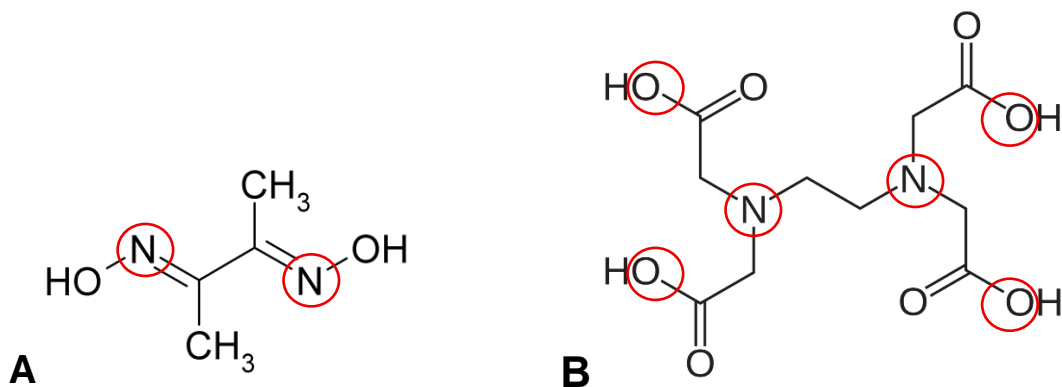
Wzór związku kompleksowego zapisuje się w nawiasie kwadratowym, podając wewnątrz niego najpierw symbol metalu, a następnie wzory ligandów (wieloatomowe ligandy w nawiasach okrągłych; ujmowanie ligandów prostych typu Cl^- w nawias okrągły jest zbędne) w kolejności **alfabetycznej według symboli**, np. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, a nie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Jeśli związek kompleksowy występuje w formie soli, kwasu lub wodorotlenku, zapisuje się najpierw kation, potem

anion. Podając wzór jonu kompleksowego bez towarzyszącego mu przeciwjonu, ładunek jonu zapisuje się na zewnątrz klamry kwadratowej jako prawy górny wskaźnik. Zasady podawania nazw kompleksów zostały omówione w rozdziale 1.

3.1.2. Ligandy i rodzaje związków kompleksowych

Jak wspomniano powyżej, ligandy to obojętne cząsteczki lub jony ujemne posiadające wolną parę elektronową, czyli zasady Lewisa. Przykładowe cząsteczki obojętne elektrycznie będące ligandami to: H_2O , NH_3 , aminy (NR_3), fosfiny (PR_3), CO , NO . Z kolei aniony będące ligandami to np. OH^- , CN^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- . W wymienionych przykładach do atomu centralnego koordynuje zawsze jeden atom danego ligandu.

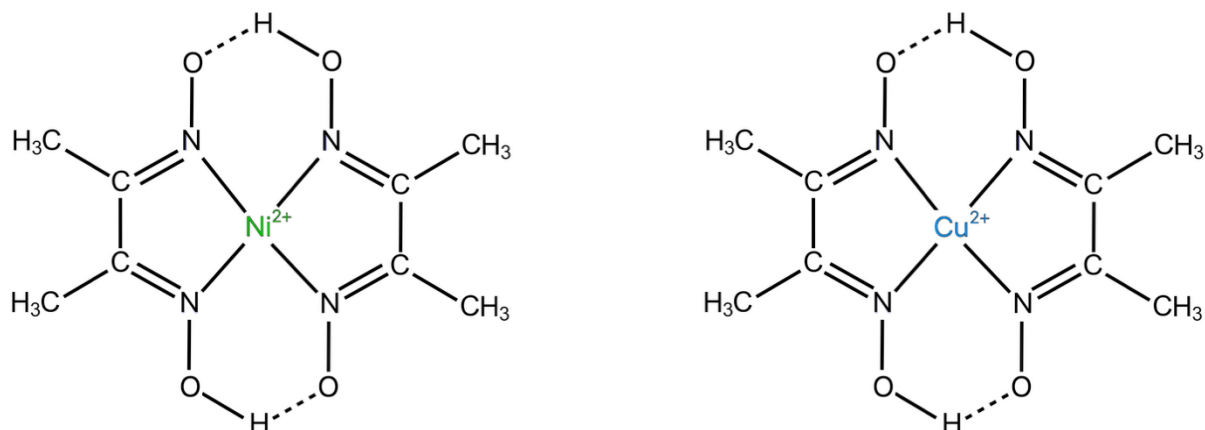
Znane są także **ligandy chelatowe**, inaczej zwane kleszczowymi (gr. *chele* – kleszcze, szpony), czy też polidentnymi, w których w obrębie jednej cząsteczki/jonu ligandu, co najmniej dwa atomy posiadają wolne pary elektronowe, mogące koordynować do atomu centralnego. Przykłady związków chelatujących przedstawia Rys. 3.1.



Rys. 3.1. Przykłady związków będących ligandami chelatowymi: A – dimetyloglioksym, skrótowo H₂DMG (ligand dwukleszczowy), B – kwas etylenodiaminotetraoctowy, skrótowo EDTA, in. wersenian (ligand sześciokleszczowy). Czerwonymi okręgami zaznaczono atomy koordynujące do atomów centralnych.

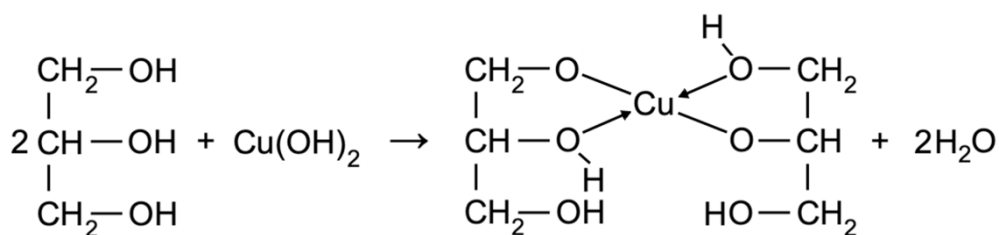
Kompleksy zawierające ligandy chelatowe charakteryzują się większą trwałością w porównaniu do związków kompleksowych zawierających ligandy koordynujące tylko jedną parą elektronową. Ligandy chelatowe koordynując do metalu

mogą tworzyć struktury pseudopierścieniowe widoczne na Rys. 3.2, co powoduje, że powstały kompleks jest wyjątkowo trwały.



Rys. 3.2. Struktura kompleksów Ni^{2+} i Cu^{2+} z dimetylogliksymem. Oba kationy wiążą po dwa ligandy dimetylogliksymu. Liniami przerywanymi oznaczono wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe.

Popularnymi związkami będącymi ligandami chelatowymi są także związki organiczne zawierające grupy $-\text{OH}$ w położeniu wicynalnym (przy sąsiednich atomach węgla), np. glikol etylenowy, glicerol (gliceryna), glukoza. Związki tego typu mają zdolność do rozpuszczania świeżo wytrąconego wodorotlenku miedzi(II) na skutek tworzenia kompleksów chelatowych. Po utworzeniu kompleksu roztwór staje się klarowny i przyjmuje charakterystyczną szafirową barwę. Reakcję glicerolu (ligand dwukleszczowy) z $\text{Cu}(\text{OH})_2$, gdzie uwzględniono wiązanie dwóch cząsteczek ligandu z jonem Cu^{2+} , można przedstawić następująco:

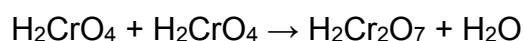


Na podstawie wyżej opisanych typów ligandów wyróżnia się następujące rodzaje związków kompleksowych:

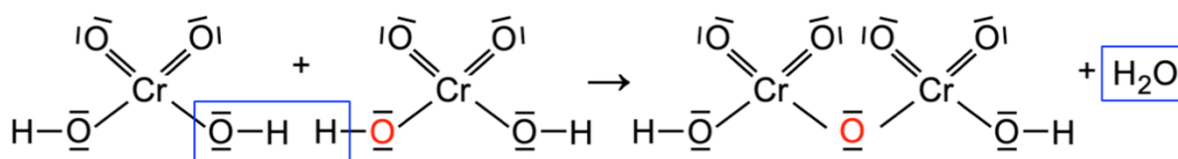
- **kompleksy proste**, w których z atomem centralnym wiąże się koordynacyjnie jeden atom danego ligandu, przy czym w ramach jednego kompleksu mogą występować różne ligandy,

- **kompleksy chelatowe**, w których z atomem centralnym wiążą się koordynacyjnie co najmniej dwa atomy danego ligandu, pochodzące z tej samej cząsteczki/ionu ligandu.

Dwa powyższe rodzaje charakteryzują się występowaniem jednego atomu centralnego w danym kompleksie, ale wyróżnić można też **kompleksy wielordzeniowe**, w których występuje wiele atomów centralnych (rdzeni wiążących). Tego typu kompleksy mogą powstawać w wyniku kondensacji cząsteczek niektórych kwasów i dzieli się je na dwie grupy: izopolikwasy, powstałe w wyniku kondensacji cząsteczek tego samego kwasu, np. H_2CrO_4 , H_2MoO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , oraz heteropolikwasy, zawierające atomy centralne pochodzące od co najmniej dwóch różnych kwasów. Najbardziej znanym przykładem tworzenia **izopolikwasów** jest kondensacja cząsteczek kwasu chromowego(VI) z utworzeniem kwasu dichromowego(VI), przebiegająca w środowisku wyraźnie kwasowym:

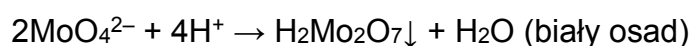


Strukturalnie (Cr jako wyjątek od reguły oktetu):

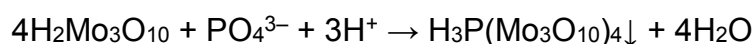


Kondensacji może ulegać także większa liczba cząsteczek H_2CrO_4 , co jest uzależnione od odczynu roztworu w taki sposób, że im jest on bardziej kwasowy, tym więcej cząsteczek kondensuje, tworząc kolejno kwasy: trichromowy(VI) ($\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$), tetrachromowy(VI) ($\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$) itd. Od ilości cząsteczek H_2CrO_4 , ulegających kondensacji zależy barwa roztworu i zmienia się ona od żółtej (H_2CrO_4), przez pomarańczową ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) aż do czerwonej lub nawet bordowo-brązowej (przy dużej ilości atomów Cr w cząsteczce polikwasu). Cząsteczki innych kwasów w wyniku kondensacji najczęściej nie dają tego typu barwnych efektów. Przykładowo kondensacja bezbarwnego kwasu molibdenowego(VI), mimo że przebiega dokładnie tak samo jak opisano powyżej dla H_2CrO_4 , powoduje utworzenie bezbarwnego roztworu kwasu polimolibdenowego(VI) (tri-, tetra-, penta-), choć przejściowo powstający kwas dimolibdenowy(VI) jest widoczny, ale w postaci białego osadu. Kolejne porcje mocnego kwasu dodawanego do molibdenianów(VI) powodują dalszą kondensację i osad rozpuszcza się z utworzeniem bezbarwnego roztworu. Będąc przy

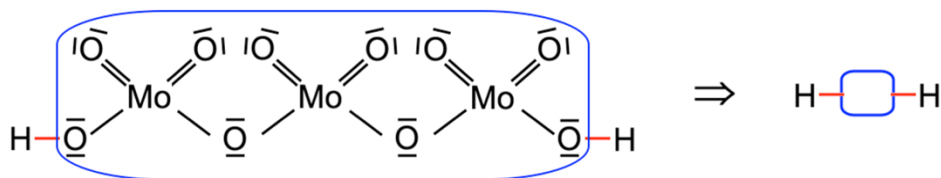
molibdenianach, można płynnie przejść do **heteropolikwasów**, ponieważ okazuje się, że polimolibdeniany(VI) stosunkowo łatwo przyłączają się do atomów centralnych kwasów zawierających pierwiastki takie jak np. fosfor, krzem, jod, arsen, zastępując atomy tlenu i tym samym tworząc heteropolikwas. Jeśli utworzony heteropolikwas ma charakterystyczną barwę, można tego typu reakcję wykorzystać w analizie jakościowej, jak ma to miejsce przy wykrywaniu jonów PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} . Próbę rozpoczyna się od kondensacji molibdenianów(VI) (utworzenie izopolikwasu) w środowisku stężonego HNO_3 z wykorzystaniem $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lub Na_2MoO_4 jako źródła jonów MoO_4^{2-} :



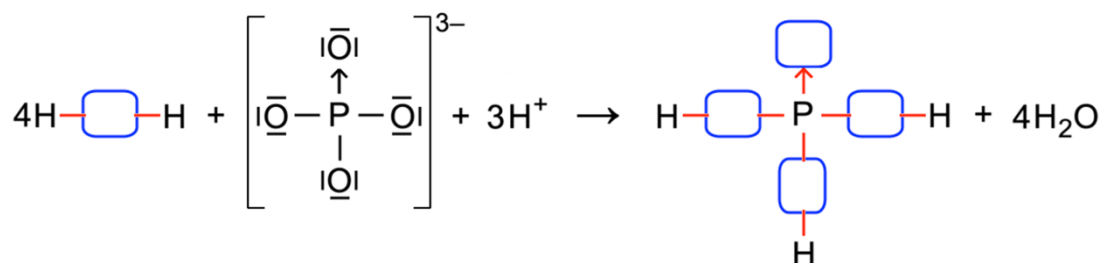
Po wprowadzeniu jonów PO_4^{3-} do tak otrzymanego roztworu, nastąpi wytrącenie żółtego osadu heteropolikwasu wg następującej reakcji:



Jeśli kwas trimolibdenowy(VI) (wzór strukturalny po lewej) przedstawi się w następujący uproszczony sposób (po prawej; Mo jako wyjątek od reguły oktetu):



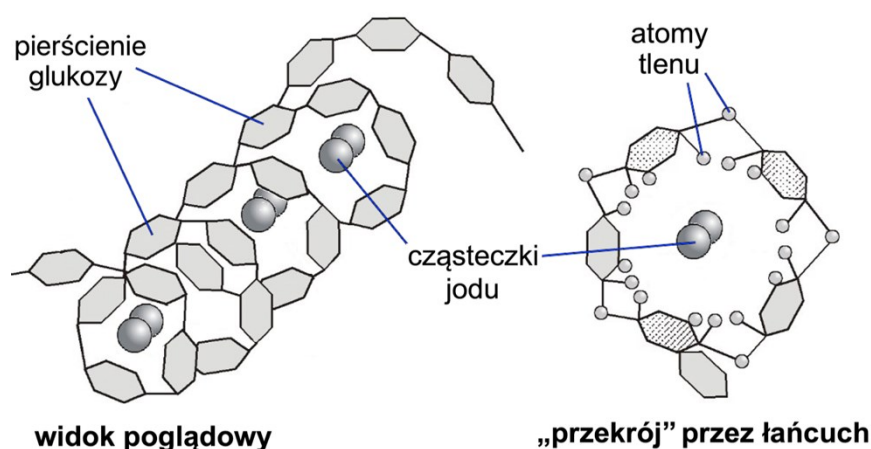
to schematycznie tworzenie heteropolikwasu $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ można zapisać następująco:



W przypadku wykorzystania do reakcji anionów AsO_4^{3-} , przebieg jest dokładnie taki sam (zamiast P wystarczy wpisać As), z tą różnicą, że żółty osad heteropolikwasu $\text{H}_3\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ powstaje dopiero po ogrzaniu roztworu. Zamiast cząsteczek heteropolikwasów można także spotkać zapisy reakcji uwzględniające tworzenie

odpowiadających im soli amonowych lub sodowych: $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$, $\text{Na}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$. Heteropolianiony można zapisywać także bez nawiasu, w formie wymnożonej: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Innym przykładem połączeń zaliczanych do związków kompleksowych są **klatraty**, czyli kompleksy typu gość-gospodarz, w których pojedyncze cząsteczki jednego związku (gościa) są nieregularnie rozproszone w lukach regularnej sieci innego związku (gospodarza), przykładem może być połączenie jodu (gość) ze skrobią (gospodarz), przedstawione na Rys. 3.3.

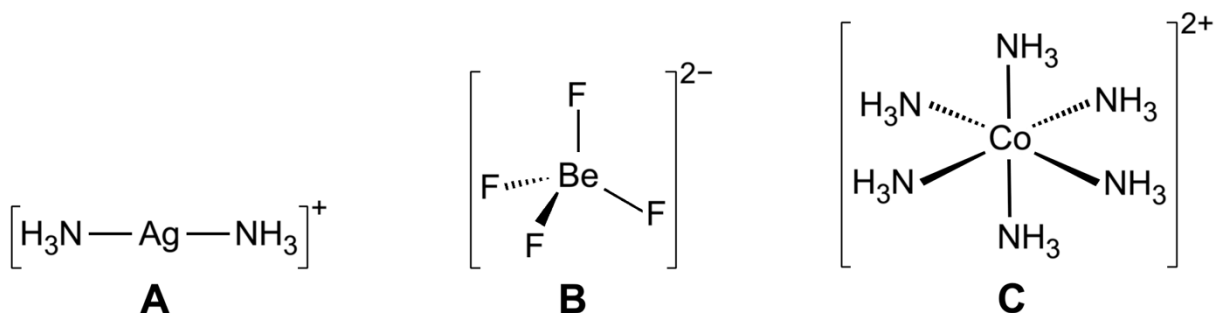


Rys. 3.3. Klatrat skrobi z jodem.

3.1.3. Wartości liczby koordynacyjnej i struktura związków kompleksowych

Wartość liczby koordynacyjnej większości związków kompleksowych można tłumaczyć dążeniem do osiągnięcia przez atom centralny konfiguracji gazu szlachetnego. Kationy metali grup głównych dysponują zwykle wolnymi orbitalami ns i np , a kationy metali przejściowych mają również niezapełnione orbitale $(n-1)d$. Atom centralny najłatwiej koordynuje taką ilość ligandów, aby łączna liczba jego elektronów i elektronów dostarczonych przez ligandy osiągnęła wartość charakterystyczną dla gazu szlachetnego, kończącego dany okres pierwiastków. Tego typu kompleksy są najbardziej stabilne, choć znane są też liczne wyjątki od tej zasady.

Strukturę kompleksów pierwiastków grup głównych można określić za pomocą teorii odpychania się par elektronów powłoki walencyjnej (VSEPR). Zakłada ona takie ułożenie atomów, w którym pary elektronowe znajdują się możliwie jak najdalej od siebie. Najczęściej spotykane geometrie przedstawiono na Rys. 3.4.



Rys. 3.4. Wzory przestrzenne wybranych związków kompleksowych: A – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, LK=2, geometria liniowa; B – $[\text{BeF}_4]^{2-}$, LK=4, geometria tetraedryczna (ligandy skierowane do naroży tetraedru); C – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, LK=6, geometria oktaedryczna (ligandy skierowane do naroży ośmiościanu foremnego).

Geometria kompleksu jest uzależniona od rodzaju ligandów oraz od liczby koordynacyjnej. Wartości LK typowo mieszczą się w zakresie 2–8, a najważniejsze z nich to:

- LK = 2. Występuje głównie w przypadku jednododatnich kationów metali 11 grupy układu okresowego (Ag^+ , Cu^+ , Au^+), np. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$. Warunkuje geometrię **liniową**.
- LK = 3. Jest dość rzadka, np. $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{SnCl}_3]^-$, a kompleksy tego typu mają strukturę płaską, **trójkątną**.
- LK = 4. Spotykana bardzo często. Może warunkować dwa rodzaje geometrii przestrzennej: układ **płaskokwadratowy** oraz **tetraedryczny**. Istnieją liczne tetraedryczne kompleksy metali przejściowych i metali grup głównych, np. $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Jony metali przejściowych o konfiguracji d^8 tworzą często kompleksy czterokoordynacyjne o strukturze płaskiej kwadratowej np. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{AuF}_4]^-$. Także zielony kompleks $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ o strukturze tetraedru zmienia geometrię i tworzy w stężonym kwasie solnym żółty płaski kompleks kwadratowy.
- LK = 6. Występuje bardzo często. Może dotyczyć prawie wszystkich co najmniej dwudodatnich kationów i warunkuje geometrię **oktaedryczną**, np. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Większość tego typu kompleksów ma strukturę regularnego lub nieznacznie odkształconego ośmiościanu. Do nielicznych

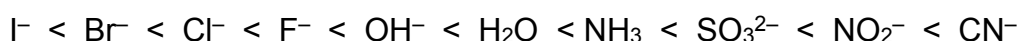
wyjątków należy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ lub $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, gdzie wiązanie piątej i szóstej cząsteczki amoniaku lub wody jest bardzo słabe, dlatego też powstający ośmiościan jest zdeformowany.

Wiele atomów centralnych może mieć dwie charakterystyczne LK. Zależy to od dostępności (stężenia) ligandów. Przykładowo kompleksy hydroksocynku występują zarówno w postaci $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, jak i $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{4-}$, przy czym mogą być one nierównocenne względem trwałości.

3.1.4. Barwa związków kompleksowych

Zabarwienie kompleksów metali przejściowych dobrze tłumaczy teoria pola krystalicznego. Ligandy rozmieszczone wokół atomu centralnego oddziałują w różny sposób na pięć zdegenerowanych orbitali typu d. W wyniku tego następuje zróżnicowanie ich energii i stają się możliwe przejścia elektronowe d-d. Przejście z niższego na wyższy poziom orbitalu d odbywa się z absorpcją światła z zakresu 380–780 nm (zakres widzialny) i związek dla ludzkiego oka staje się widoczny w postaci barwnej.

Wartość rozszczepienia energetycznego Δ orbitali d jest zależna od charakteru ligandów i wzrasta wraz ze zmianą ligandu w następującej kolejności:



Im dalej w prawą stronę, tym większe Δ i tym bardziej pasmo absorpcji przesuwają się od czerwieni (mała energia widma) do błękitu (duża energia widma). Obserwowana barwa odpowiednio zmienia się. Na przykład $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pochłania promieniowanie czerwone, a do obserwatora dociera dopełniająca barwa zielona (zależność wynikająca z układu tzw. koła barw). $[\text{V}(\text{CN})_6]^{2-}$ absorbuje w fioletcie, więc pojawia się żółta barwa roztworu. Powyższa kolejność ligandów jest znana pod nazwą szeregu spektrochemicznego. Zagadnienia dotyczące podstaw metod spektroskopowych będą szerzej omawiane na dalszych etapach kształcenia.

3.2. Występowanie i użyteczność związków kompleksowych

Związki kompleksowe, wbrew pozorom, spotykamy przeprowadzając praktycznie każdą reakcję chemiczną, zwłaszcza w roztworach wodnych, gdyż

większość kationów metali po rozpuszczeniu w wodzie tworzy akwajony, jednak są one często pomijane w zapisie równań reakcji. Tworzenie kompleksów nierzadko służy do wykrywania, rozdzielania lub maskowania jonów. Pełnią one również funkcje katalityczne w wielu procesach biochemicznych i chemicznych, w tym technologicznych. Związkom kompleksowym poświęcony jest bardzo obszerny dział nauk chemicznych, nazywany chemią koordynacyjną.

Ważnym przykładem związku kompleksującego (chelatującego) jest EDTA (Rys. 3.1B), który tworzy bardzo trwałe kompleksy z większością jonów metali, nawet z takimi jak Ca^{2+} ($\log\beta_1=10,7$) czy Mg^{2+} ($\log\beta_1=8,69$). Ta właściwość powoduje, że EDTA wykorzystywany jest w chemii analitycznej, między innymi w analizie miareczkowej zwanej kompleksometrią. EDTA stosowany jest też w lecznictwie do wiązania jonów metali ciężkich (odtrutka). Ponadto dzięki trwałemu wiązaniu jonów wapnia zapobiega krzepnięciu krwi pobieranej do badań laboratoryjnych w odpowiednich próbkach zawierających ten związek. Dodaje się go również do żywności w celu ograniczenia dostępu jonów metali dla szkodliwych bakterii i wiązania jonów toksycznych.

Warto wspomnieć, że szereg substancji biologicznie czynnych, w tym leków, ma strukturę opartą właśnie na związkach kompleksowych:

- hem, transferyna, ferrytyna (atom centralny: żelazo),
- chlorofil (atom centralny: magnez),
- ceruloplazmina (atom centralny: miedź),
- witamina B₁₂ (atom centralny: kobalt),
- sestamibi – radiofarmaceutyk stosowany w badaniach diagnostycznych (atom centralny: technet),
- cisplatyna, formalnie: *cis*-diaminadichloroplatyna(II) – substancja lecznicza stosowana w terapii wybranych nowotworów (atom centralny: platyna),
- chelaty aminokwasowe (często glicyniany) makro- i mikroelementów (np. wapń, magnez, cynk) dostępne w formie preparatów aptecznych, zwykle suplementów diety.

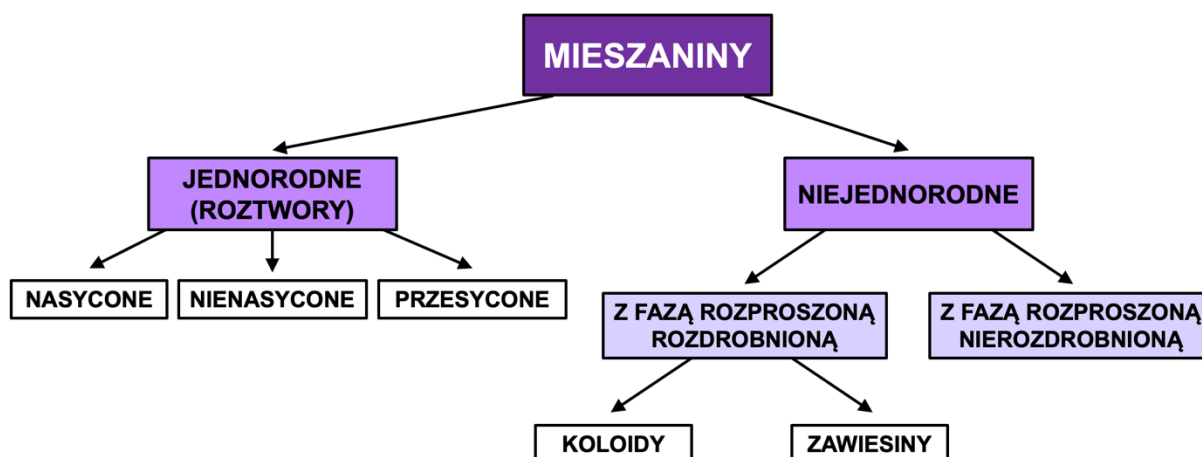
Mieszaniny substancji

Każda mieszanina z definicji musi składać się z co najmniej dwóch substancji chemicznych w dowolnym stanie skupienia. Układy mieszanin ze względu na ilość faz oraz składników można dzielić na różne sposoby, co było omawiane na wcześniejszych etapach kształcenia. Praktyka farmaceutyczna dotycząca sporządzania leków, zarówno w skali laboratoryjnej (leki apteczne, recepturowe), jak i przemysłowej, w całości opiera się właśnie na sporządzaniu różnych układów mieszanin substancji leczniczych i pomocniczych. Przykładowo tabletki są mieszaniną sprasowanych substancji stałych, a syrop jest najczęściej roztworem cukru w wodzie z dodatkiem substancji czynnej i substancji smakowych. W zakresie podstaw analizy chemicznej, w tym farmaceutycznej, najczęściej wykorzystywanym typem mieszaniny jest roztwór, w którym w roli fazy rozpraszającej (rozpuszczalnika) występuje woda. W trakcie czynności analitycznych w wyniku mieszania roztworów mogą też powstawać zawiesiny (strącanie osadów) lub układy koloidalne.

Tradycyjny podział mieszanin (Rys. 4.1) na **jednorodne** (homogeniczne, składników nie można wyodrębnić wizualnie) i **niejednorodne** (heterogeniczne, składniki można wyodrębnić wizualnie) pozwala jednoznacznie zaklasyfikować **roztwory** do jednorodnych i **zawiesiny** do niejednorodnych. Przyporządkowanie **koloidów** w tym podziale może być mylące, ponieważ w praktyce niektóre koloidy wyglądają jak roztwory rzeczywiste (np. wodny roztwór żelatyny). Jednak formalnie zalicza się je do mieszanin niejednorodnych, gdzie niejednorodność można uwidocznić kierując na koloid wiązkę światła (efekt Tyndalla).

Podział mieszanin przedstawiony na Rys. 4.1 wynika bezpośrednio z trzech podstawowych rodzajów dyspersji (rozproszenia, rozdrobnienia) fazy rozproszonej, które zostały zestawione w Tabeli 4.1. Możliwe są także układy, w których występują jednocześnie różne rodzaje rozproszenia substancji. Mówimy wówczas o polidyspersyjności fazy rozproszonej, która jest szczególnie częsta w przypadku otrzymywania układów koloidalnych. Mieszaniny **niejednorodne z fazą rozproszoną nierozdrobnioną** cechują się brakiem dyspersji fazowej. Typowe przykłady takich

mieszanin to układ dwóch niemieszających się rozpuszczalników (np. woda z olejem, czy woda z toluenem) lub układ, w którym w rozpuszczalniku zostały umieszczone względnie duże bryły substancji stałej (np. lód lub fragmenty szkła w wodzie).



Rys. 4.1. Podział mieszanin.

Tabela 4.1. Rodzaje dyspersji.

Rodzaj dyspersji	Wielkość cząstek (zakresy wg IUPAC)	Typ mieszaniny
molekularna/jonowa (drobinowa)	< 1 nm	roztwór (właściwy)
koloidalna	1 nm – 1 µm*	koloid
gruboziarnista	> 1 µm*	zawiesina

* w literaturze podaje się też inne wartości granicznej wielkości cząstek między koloidem a zawiesiną, w zależności od źródła wahają się one od 100 nm do 1 µm, w tabeli podana jest wartość wg IUPAC

Ta sama substancja (faza) może rozpraszać się w różny sposób w zależności od rozpuszczalnika. Zdolność do rozpraszania zależy bezpośrednio od właściwości chemicznych fazy rozpraszającej i rozpraszanej. Najprostszym wytłumaczeniem tego faktu jest powszechnie znana zasada „podobne miesza się z podobnym”. Weźmy pod uwagę wodę (rozwpuszczalnik polarny), toluen (rozwpuszczalnik niepolarny) i chlorek sodu (substancja jonowa). Jak wiadomo, mieszanina wody i chlorku sodu jest, w zakresie rozpuszczalności NaCl, klasycznym roztworem (dyspersja jonowa soli). Z kolei po wprowadzeniu soli do toluenu, niezależnie od jej ilości, otrzymamy

zawiesinę, gdyż chlorek sodu nie rozpuszcza się i nie dysocjuje w toluenie. Po zmieszaniu wody i toluenu widoczny jest układ dwóch rozpuszczalników z zauważalną granicą faz, gdzie toluen ze względu na mniejszą gęstość stanowi górną fazę. Jeśli tę dwufazową mieszaninę podda się energicznemu wytrząsaniu, obie fazy zostaną rozproszone na mniejsze cząstki (krople) i utworzą koloid, w tym przypadku nazywany **emulsją**, czyli koloidalnym rozproszeniem jednej cieczy w innej cieczy. Jednak ze względu na różnice w polarności i gęstości wody i toluenu, takie rozproszenie koloidalne jest bardzo nietrwałe i z łatwością samorzutnie ulega rozdziłowi (rozwarstwieniu) na skutek ponownego łączenia się rozproszonych kropli poszczególnych faz.

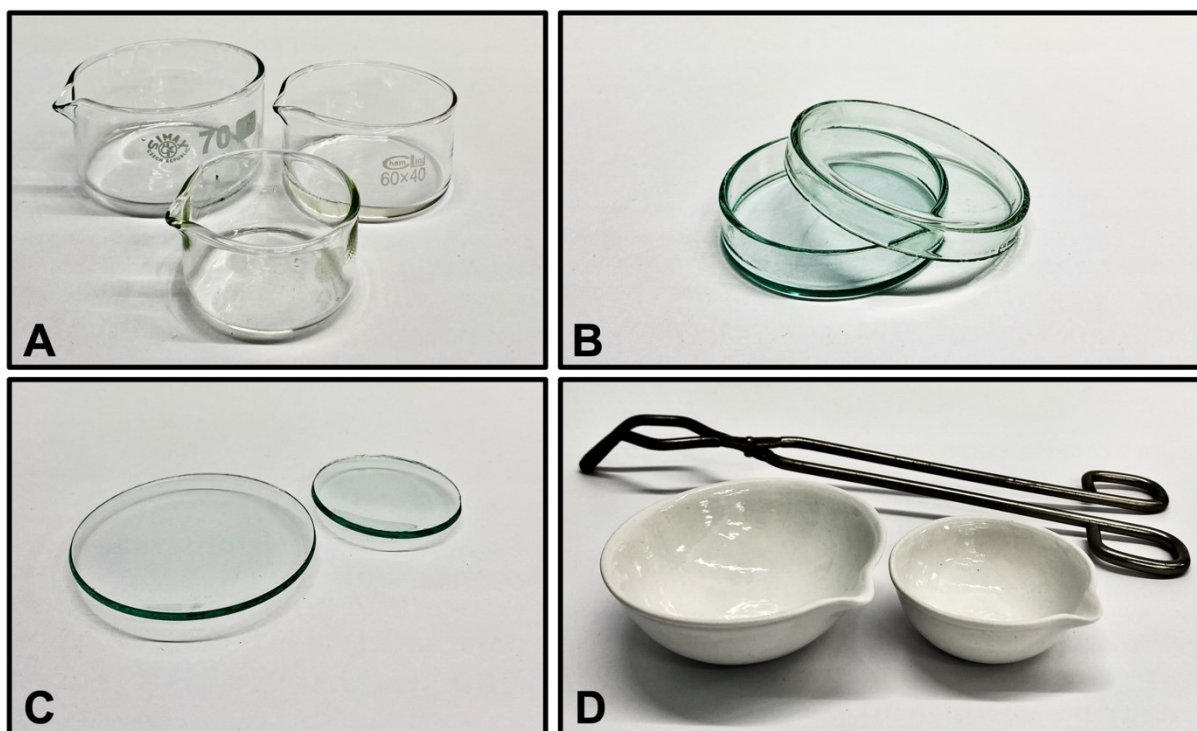
Poniżej zostaną omówione wybrane metody rozdzielania trzech podstawowych typów mieszanin, w których fazą rozpraszającą jest ciecz, a fazą rozproszoną ciało stałe.

4.1. Rozdzielanie składników roztworów

Pojęcie „roztwór” dotyczy tylko mieszanin jednorodnych, nazywanych też roztworami rzeczywistymi lub właściwymi, choć obecnie nie zaleca się stosowania tych określeń pomocniczych. Wyodrębnianie składników roztworu zawsze opiera się na różnicach lotności substancji składowych. Jeśli oba składniki mieszaniny są lotne i mają zbliżone temperatury wrzenia, nie jest możliwe ich rozdzielenie bez użycia specjalistycznego sprzętu. W tym aspekcie problematyczny jest zwykle rozdział mieszaniny (roztworu) dwóch cieczy. Przypadki te będą rozpatrywane na dalszych etapach kształcenia.

Większość roztworów ciał stałych nielotnych (np. soli) w cieczach można rozdzielić poprzez ich **krystalizację** (wyodrębnianie fazy stałej). Znane są dwie podstawowe metody krystalizacji. W związku z tym, że rozpuszczalność ciał stałych zwykle maleje wraz ze spadkiem temperatury, pierwszą z metod jest **oziębienie** roztworu. Wraz ze spadkiem temperatury zachodzą kolejno przemiany roztworu nienasyconego w nasycony, a następnie przesycony. W niskiej temperaturze rozpuszczalność staje się na tyle mała, że nadmiar substancji stałej zaczyna wytrącać się (krystalizować) z roztworu przesyconego. Wadą oziębienia są straty substancji, która częściowo pozostaje rozpuszczona nawet w zimnym roztworze, ponieważ po jej

wytrąceniu nad osadem pozostaje roztwór nasycony. W celu zminimalizowania strat, oziębianiu najlepiej poddawać roztwory nasycone lub przesycone. Dodatkowe zagadnienia dotyczące roztworów nasyconych i przesyconych, w tym wytrącania osadów, zostały omówione w rozdziale 12. Drugą metodą krystalizacji jest **odparowanie**. Tradycyjnie odparowanie przeprowadza się w układzie otwartym, co wiąże się ze stratą rozpuszczalnika. Wówczas nie jest to klasyczne rozdzielanie mieszaniny, a jedynie wyodrębnienie substancji stałej. Odparowanie można prowadzić w temperaturze pokojowej (przebiega ono tym szybciej, im bardziej lotny jest rozpuszczalnik np. w przypadku wody proces jest długotrwały, a etanol czy aceton odparowują dość szybko) lub w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (proces przebiega znacznie szybciej, ale metody nie można wykorzystać do wyodrębniania substancji termolabilnych). Jeśli odparowanie prowadzone jest w układzie zamkniętym (destylacja) możliwe jest zarówno wyodrębnienie substancji stałej, jak również zebranie skraplającego się rozpuszczalnika.



Rys. 4.2. Sprzęty użyteczne przy krystalizacji: A – krystalizatory, B – szalki Petriego, C – szkiełka zegarkowe, D – parownice oraz szczypce metalowe.

Krystalizację metodą oziębiania lub odparowania w temperaturze pokojowej, przeprowadza się najczęściej w naczyniu zwanym **krystalizatorem** (Rys. 4.2A), choć w niektórych przypadkach użyteczna jest do tego celu **szalka Petriego** (Rys. 4.2B), posiadająca znacznie niższe ścianki lub nawet **szkiełko zegarkowe** (Rys. 4.2C), odpowiednie dla bardzo małych objętości roztworu. Z kolei krystalizacja metodą odparowania w temperaturze wrzenia najczęściej przeprowadzana jest w **parownicy** (Rys. 4.2D), którą umieszcza się na płycie grzewczej lub, jeśli rozpuszczalnik jest niepalny, bezpośrednio nad płomieniem palnika. Rozgrzaną parownicę zabiera się ze źródła ciepła chwytając metalowymi szczypcami. Destylacja, czyli odparowanie w układzie zamkniętym, wymaga skompletowania odpowiedniego zestawu sprzętu, co będzie przedmiotem ćwiczeń w kolejnych latach studiów.

Szczególnym przypadkiem wyodrębniania składników roztworów jest **ekstrakcja** (ang. *extraction* – wydobywanie, wyciąganie). Proces ten opiera się na dyfuzji składnika (lub składników) z roztworu (lub ciała stałego) do cieczy lepiej rozpuszczającej dany składnik, nazywanej ekstrahentem. Ekstrakcja prowadzona w układzie ciecz-ciecz wymaga użycia cieczy niemieszających się. Dobierając odpowiednio ekstrahent, można przeprowadzać selektywną ekstrakcję pożądanego składnika mieszaniny. W zakresie analizy jakościowej anionów często przeprowadza się ekstrakcję barwnego fluorowca (brom, jod) z roztworu wodnego do niepolarnego rozpuszczalnika organicznego (chloroform, benzen, toluen). Wydzielony w wyniku reakcji przeprowadzanej w roztworze wodnym brom czy jod, lepiej rozpuszczają się w cieczach niepolarnych niż w wodzie, gdyż ich cząsteczki również są niepolarne. Dlatego po dodaniu odpowiedniego niepolarnego ekstrahentu i energicznym zmieszaniu, wspomniane fluorowce można całkowicie lub prawie całkowicie wyekstrahować z roztworu wodnego.

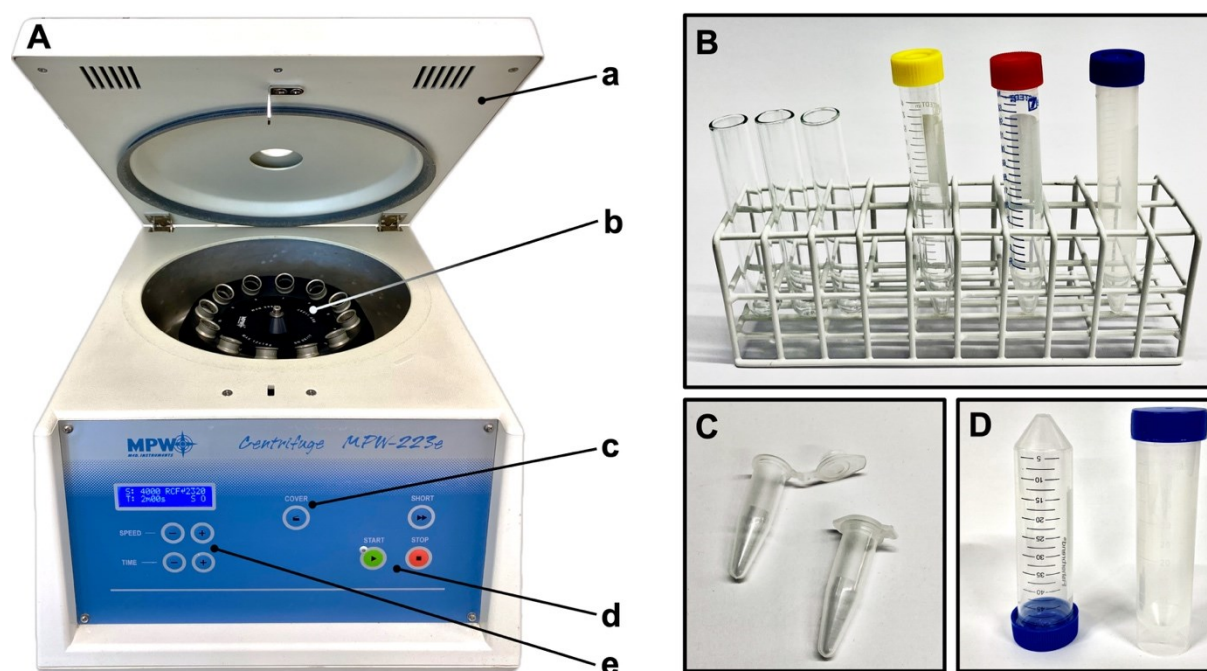
4.2. Rozdzielanie składników zawiesin

Zawiesiny ciał stałych w cieczach są mieszaninami, które rozdziela się najłatwiej. Do tego celu wykorzystuje się trzy podstawowe metody: sedymentację, wirowanie oraz sączenie.

Sedymentacja polega na opadaniu cząstek ciała stałego (osadu) na dno naczynia pod wpływem siły ciężkości. Samorzutna sedymentacja zachodzi tylko

wówczas, gdy ciało stałe ma gęstość większą od gęstości cieczy. Szybkość sedymentacji zależy od stopnia rozdrobnienia ciała stałego. Im cząstki są mniejsze, tym zachodzi ona wolniej. Zaletą sedymentacji jest to, że nie wymaga specjalnej aparatury, natomiast wadą jest zwykle wydłużony czas procesu. Ponadto zgromadzony osad nie jest zbity, co utrudnia dokładną **dekantację** (zlanie cieczy).

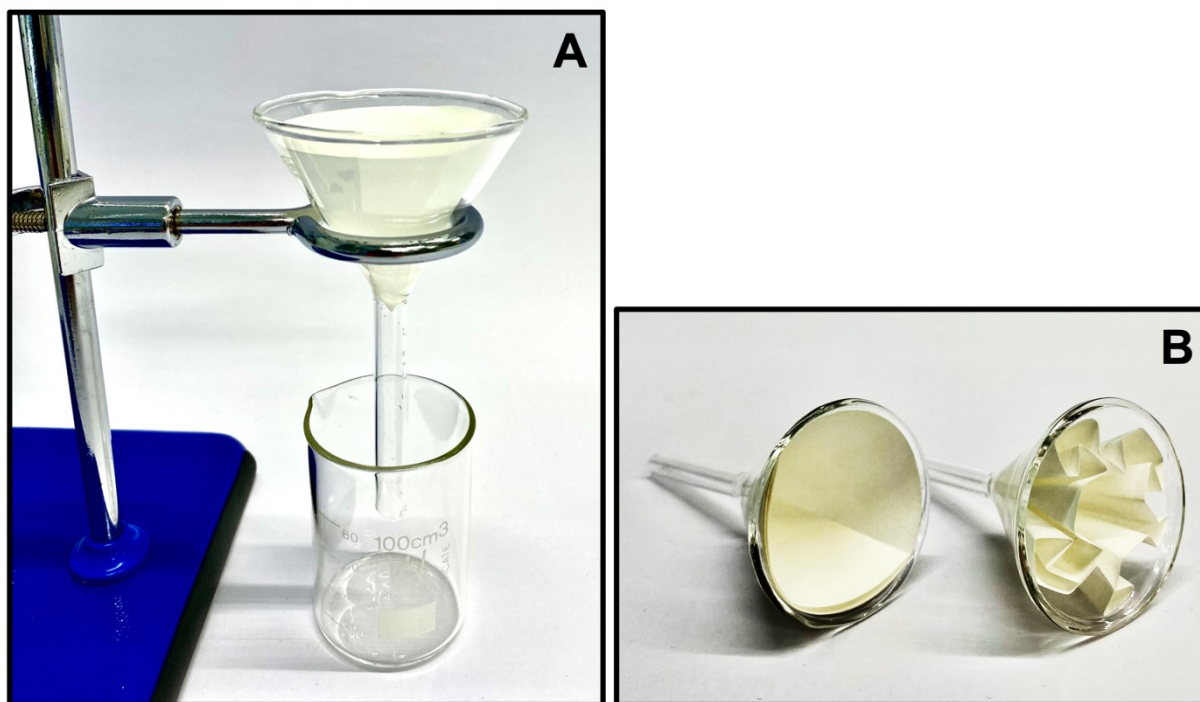
Sedymentację osadu można znacznie przyspieszyć dzięki zastosowaniu **wirowania** z wykorzystaniem wirówki laboratoryjnej (Rys. 4.3A). Wówczas zawieszina w probówce lub innym naczyniu (Rys. 4.3B–D), wprowadzana jest w ruch obrotowy, rzędu kilku-kilkunastu tysięcy obrotów na minutę, a siła odśrodkowa wymusza sedymentację cząstek ciała stałego. Po odwirowaniu osady są najczęściej zbite, więc łatwo i dość dokładnie można zdekantować pozostałą nad nimi ciecz. Ze względu na siły działające w trakcie wirowania, w celu zapewnienia stabilnej i prawidłowej pracy wirówki należy umieszczać w niej naprzeciwko siebie naczynia z zawartością o takiej samej masie.



Rys. 4.3. Wirówka laboratoryjna i naczynia do wirowania: A – wirówka (a – pokrywa z uszczelką, b – wirnik z wkładami na probówki, c – przycisk otwierania pokrywy, d – przyciski uruchamiania i przerywania wirowania, e – przyciski ustawiania prędkości i czasu wirowania), B – statyw z probówkami do wirowania szklanymi (trzy od lewej) oraz plastikowymi (trzy od prawej) typu Falcon (z dnem stożkowym i nakrętką, 15 ml), C – probówki typu Eppendorf do małych objętości (1,5 ml), D – probówki typu Falcon do większych objętości (50 ml) z dnem stożkowym, w wersji klasycznej (lewa) i z podstawą umożliwiającą postawienie (prawa).

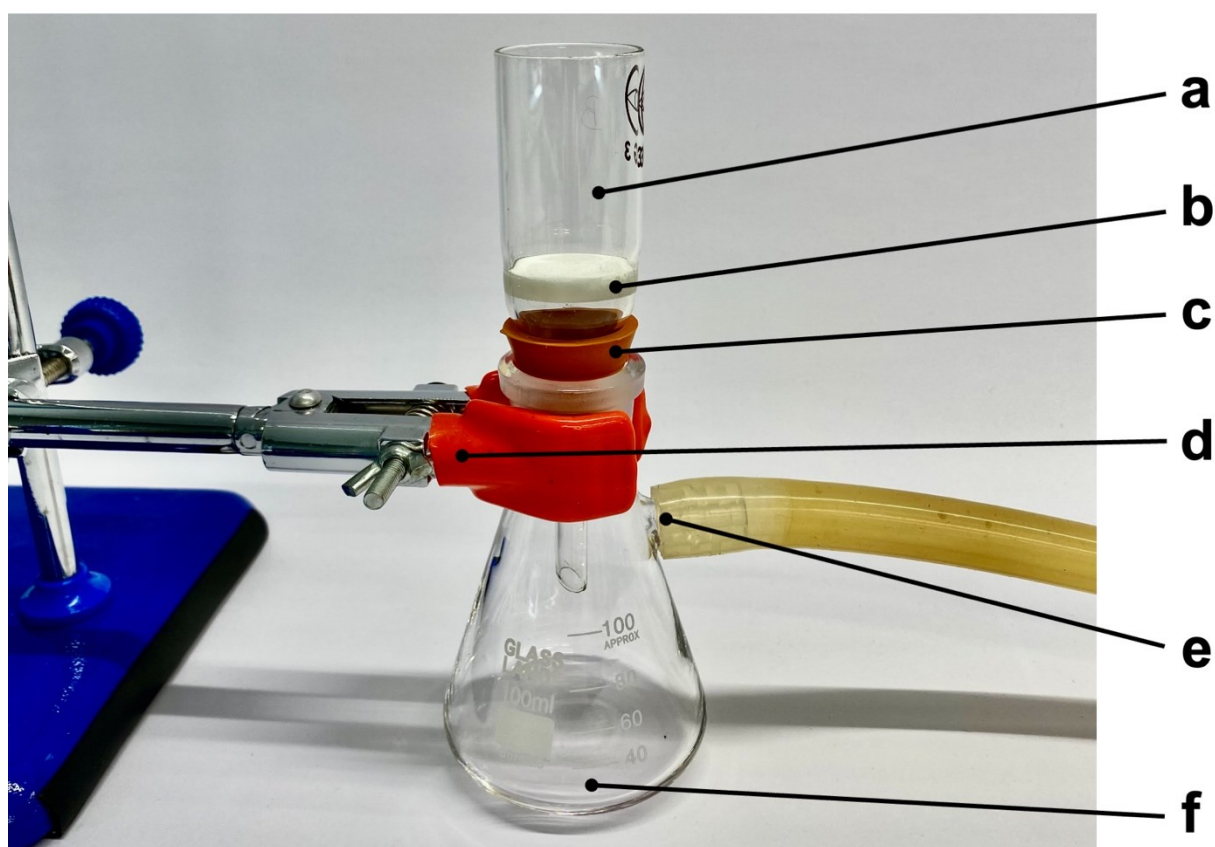
Sączenie (filtracja) dzieli się na dwa podstawowe typy: grawitacyjne oraz pod zmniejszonym ciśnieniem. Do **sączenia grawitacyjnego** wykorzystuje się zwykły lejek oraz bibułę filtracyjną przyciętą na kształt koła, nazywaną wówczas sączkiem. Bibuła powinna być tak przycięta, aby po umieszczeniu w lejku nie wystawała ponad jego krawędzi, a najlepiej była od niego nieco krótsza (Rys. 4.4A). Wyróżnia się sączki bibułowe gładkie, całkowicie przylegające do ścianek lejka w trakcie sączenia, oraz karbowane (Rys. 4.4B). Sączki karbowane przylegają do szkła w mniejszym stopniu, więc posiadają większą powierzchnię przenikalności cieczy, dlatego sączenie przez nie jest szybsze. Aby sączek karbowany nie tracił kształtu po wlaniu zawiesiny, musi być wykonany z odpowiednio grubej bibuły. Sączki bibułowe ze względu na wielkość porów, a tym samym szybkość sączenia, dzieli się na trzy podstawowe typy:

- miękkie: szerokie pory, szybka filtracja, stosowane do osadów grubokrystalicznych,
- średnie: średnio-szerokie pory, filtracja średnio-szybka, stosowane do osadów o cząstkach pośredniej wielkości,
- twarde: wąskie pory, wolna filtracja, stosowane do osadów drobnokrystalicznych.



Rys. 4.4. A – typowy zestaw do sączenia grawitacyjnego (lejek z sączkiem umieszczony w pierścieniu przymocowanym do statywu oraz zlewka w roli odbieralnika), B – sączek gładki (lewy) i karbowany (prawy) w lejku.

Z sączenia grawitacyjnego korzysta się gdy konieczne jest otrzymanie klarownego przesączu niezanieczyszczonego pozostałościami fazy stałej. Zaletą tego typu sączenia jest też możliwość odzyskania niemal 100% uzyskanego osadu, gdyż sączek z zawartością można poddać suszeniu lub nawet wypalaniu. Z kolei **sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem** wymaga zastosowania odpowiedniego zestawu składającego się z lejka ze spiekem szklanym lub ceramicznym, kolby ssawkowej oraz węża podłączonego do pompy wodnej lub elektrycznej odsysającej powietrze (Rys. 4.5). Tego typu filtracja umożliwia dokładne oczyszczenie osadu na lejku z pozostałości cieczy, na zasadzie jej odsysania. Jest też zwykle szybsza niż sączenie grawitacyjne, chyba, że osad jest bardzo drobnokrystaliczny. Wadą tej metody jest to, że razem z rozpuszczalnikiem do przesączu może być zasysana najdrobniejsza frakcja fazy stałej.



Rys. 4.5. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem: a – lejek filtracyjny (tzw. lejek Schotta), b – porowaty szklany lub porcelanowy spiek (element na stałe zintegrowany z lejkiem), c – uszczelka gumowa, d – łapa przymocowana do statywu (zabezpieczenie przed przewróceniem), e – szklany króciec kolby (wylot boczny) z przymocowanym gumowym wężem (dalej wąż podłączony do pompy zasysającej, niewidocznej na zdjęciu), f – kolba ssawkowa (tzw. kolba próżniowa).

4.3. Układy koloidalne i problematyka ich rozdzielania

Koloidy są mieszaninami najbardziej problematycznymi w rozdzielaniu, ponieważ w trwałym układzie koloidalnym nie zachodzi sedymentacja i nie można też efektywnie rozdzielić go metodą sączenia czy wirowania. Aby możliwe było zastosowanie wymienionych metod, układ należy poddać koagulacji. **Koagulacja** w ujęciu ogólnym polega na łączeniu się cząstek fazy rozproszonej koloidu w większe skupiska (agregaty), które dalej powinny zachowywać się jak cząstki zawiesiny. W ten sposób można przekształcić koloid w zawiesinę, jednak możliwość ta zależy od rodzaju fazy rozproszonej. Wyróżnia się dwa podstawowe typy koloidów, w których fazą rozproszoną jest ciało stałe:

- **Koloidy typowe (fazowe)**, gdzie fazą rozproszoną jest ciało stałe odpowiednio rozdrobnione (np. SiO_2 , AgBr, metale), ale nierozpuszczone w fazie rozpraszającej. Należą one do koloidów **liofobowych**, czyli nieposiadających skłonności do adsorbowania cząsteczek rozpuszczalnika na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Rozproszenie koloidalne jest stabilizowane tylko poprzez odpychanie jednoimiennych ładunków zgromadzonych na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Ten typ koloidu stosunkowo łatwo ulega koagulacji i możliwe jest utworzenie z niego zawiesiny. W tym celu wystarczy do układu wprowadzić substancję zawierającą jony łatwo adsorbujące się na powierzchni cząstek i powodujące ich wzajemne przyciąganie (agregację). Najczęściej wykorzystuje się do tego rozpuszczalne w wodzie sole (NaCl , NH_4Cl), kwasy czy wodorotlenki.
- **Koloidy cząsteczkowe**, gdzie fazę rozproszoną stanowią makrocząsteczki polimerów naturalnych i syntetycznych (np. żelatyna, skrobia, pektyny, agar). W tym przypadku nie występuje wyraźna granica między fazą rozproszoną i rozpraszającą, gdyż cząsteczki rozpuszczalnika mogą wnikać do przestrzeni w wymienionych makrocząsteczkach, jak również z łatwością adsorbują się na ich powierzchni (koloidy **liofilowe**). Takie układy koloidalne tworzą także niektóre związki nieorganiczne (np. trudno rozpuszczalne w wodzie wodorotlenki, wytrącające się w postaci galaretowatej). W stabilizacji koloidów liofilowych kluczową rolę odgrywa rozpuszczalnik, dlatego koagulacja z wytworzeniem klasycznej zawiesiny zwykle nie jest możliwa (mówi się o tworzeniu żelu, nie zawiesiny). Dodatkową stabilizację rozproszenia koloidalnego zapewnia opisane wyżej odpychanie jednoimiennych ładunków zgromadzonych na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Koagulację

tego typu koloidu powodują najczęściej czynniki odwadniające, czyli innymi słowy, ingerujące w rozpuszczalnik: stężone kwasy i zasady, alkohole, sole w wysokich stężeniach (efekt wysolenia). Wpływ temperatury na koagulację koloidów liofilowych jest zależny od substancji rozproszonej (np. w przypadku białka jaja koagulację wywołuje wysoka temperatura, a w przypadku żelatyny niska).

Stężenia roztworów

Najczęściej sporządzanymi mieszaninami są roztwory wodne o konkretnych stężeniach molowych lub procentowych. Poniżej zostaną opisane ogólne zasady sporządzania takich roztworów na potrzeby chemicznej analizy jakościowej. W przypadku analizy ilościowej, roztwory sporządza się z większą dokładnością i z zachowaniem dodatkowych zasad, co będzie omawiane na kolejnych etapach kształcenia. Warto też wyjaśnić dwa podstawowe pojęcia, które są często wykorzystywane w tematyce roztworów. Jest to odmierzanie i odważanie. Słowa „odmierzać” należy używać w kontekście objętości, a słowa „odważać” należy używać w kontekście masy (np. na wadze substancję się odważa, a nie odmierza).

5.1. Sprzęty służące do sporządzania roztworów

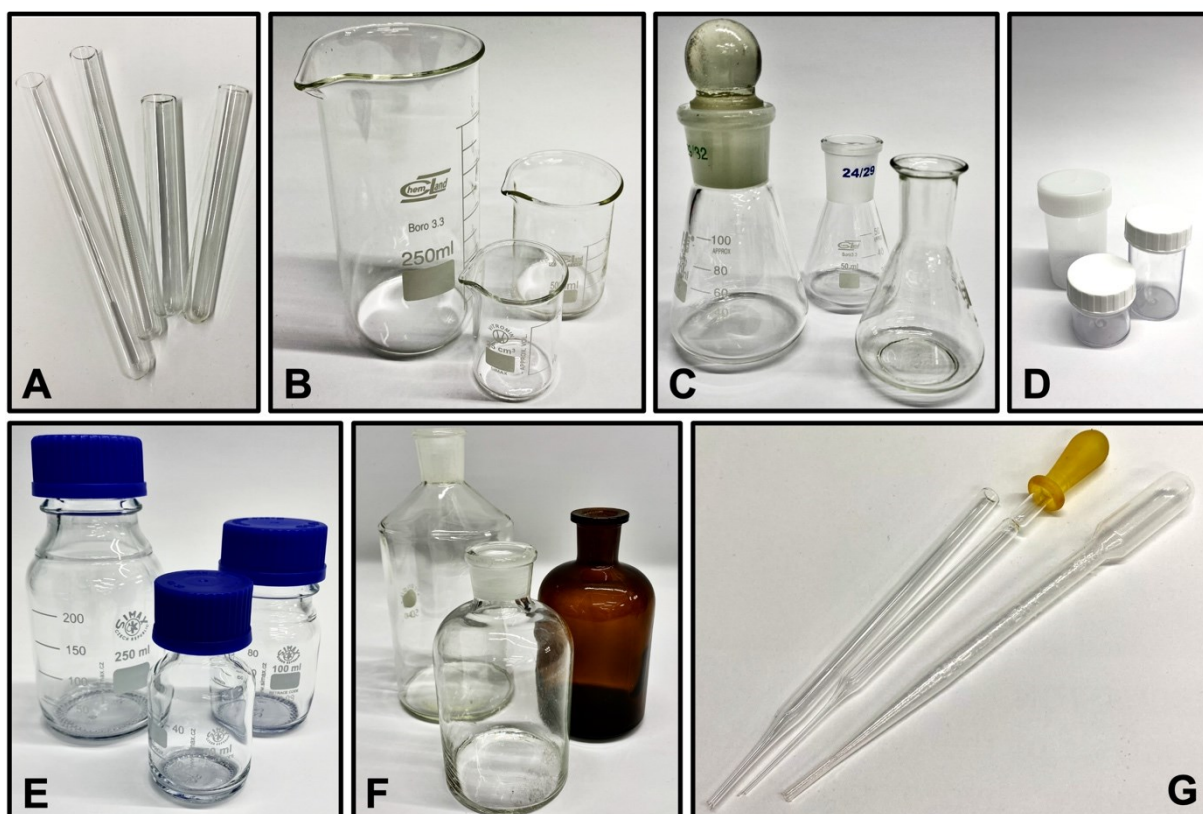
Sprzęt laboratoryjny wykorzystywany do sporządzania roztworów można podzielić na dwie główne kategorie, odnoszące się do jego dokładności, tj. sprzęt zwykły (niemiarowy), niepozwalający na odmierzanie cieczy z dużą dokładnością oraz sprzęt miarowy, nazywany także pomiarowym, którego dokładność odmierzania jest duża lub bardzo duża. Przewagą sprzętu miarowego jest też to, że podlega dokładnej kalibracji objętościowej w czasie wytwarzania.

5.1.1. Szkło i sprzęty niemiarowe

Zwykle, niemiarowe sprzęty laboratoryjne, służące do sporządzania lub przechowywania roztworów, w codziennej pracy chemicznej przeważają nad miarowymi. Do sprzętów niemających charakteru szkła miarowego zalicza się między innymi (Rys. 5.1):

- probówki,
- zlewki,

- kolby stożkowe (tzw. kolby Erlenmeyera),
- butelki laboratoryjne,
- pipety Pasteura (wygodne przy kropłowym dozowaniu cieczy),
- podręczne naczynia plastikowe z nakrętkami.



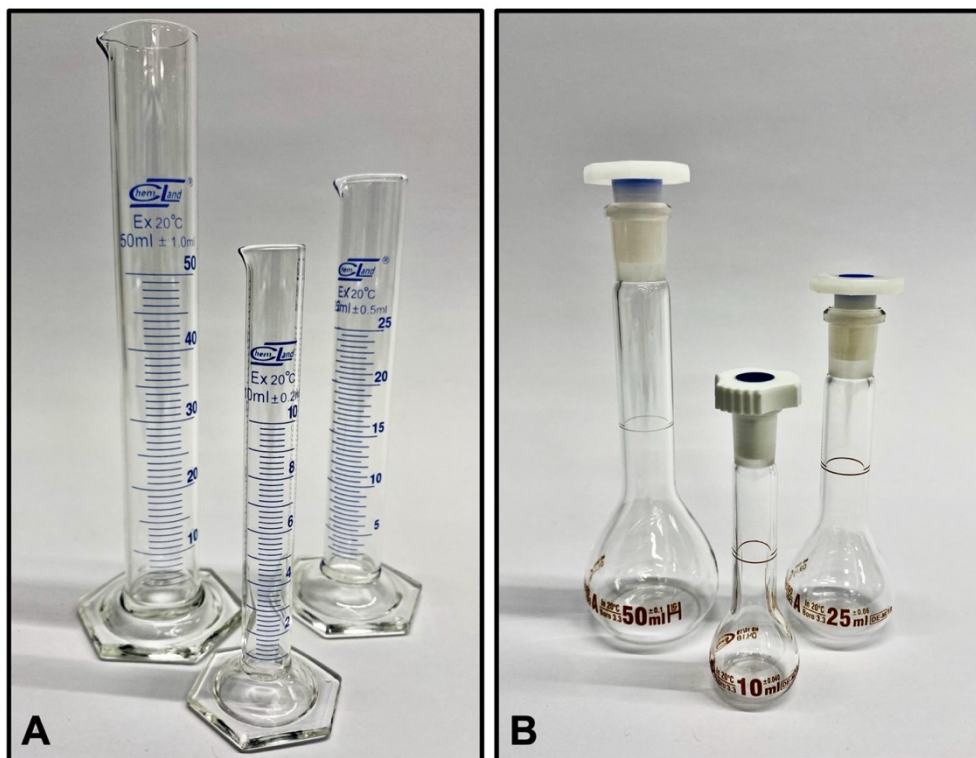
Rys. 5.1. A – probówki, B – zlewki, C – kolby Erlenmeyera ze szlifem (możliwość zakorkowania) i bez szlifem (pierwsza z prawej), D – naczynia plastikowe z nakrętkami, E – butelki laboratoryjne z nakrętkami, F – butelki laboratoryjne ze szlifem (pierwsza od prawej ze szkła oranżowego, do roztworów substancji fotowrażliwych), G – pipety Pasteura, kolejno od lewej: szklana bez smoczka, szklana z nałożonym smoczkiem, plastikowa (jednoczęściowa, nierozbieralna).

Wymienione sprzęty mogą mieć nadrukowane skale objętościowe, co widać na Rys. 5.1B,C,E, ale mają one jedynie charakter orientacyjny i ze względu na małą dokładność nie korzysta się z nich przy sporządzaniu roztworów o ściśle określonych stężeniach. Dokładnie wykalibrowane skale objętościowe posiadają sprzęty miarowe (szkło miarowe).

5.1.2. Szkło miarowe i odmierzanie automatyczne

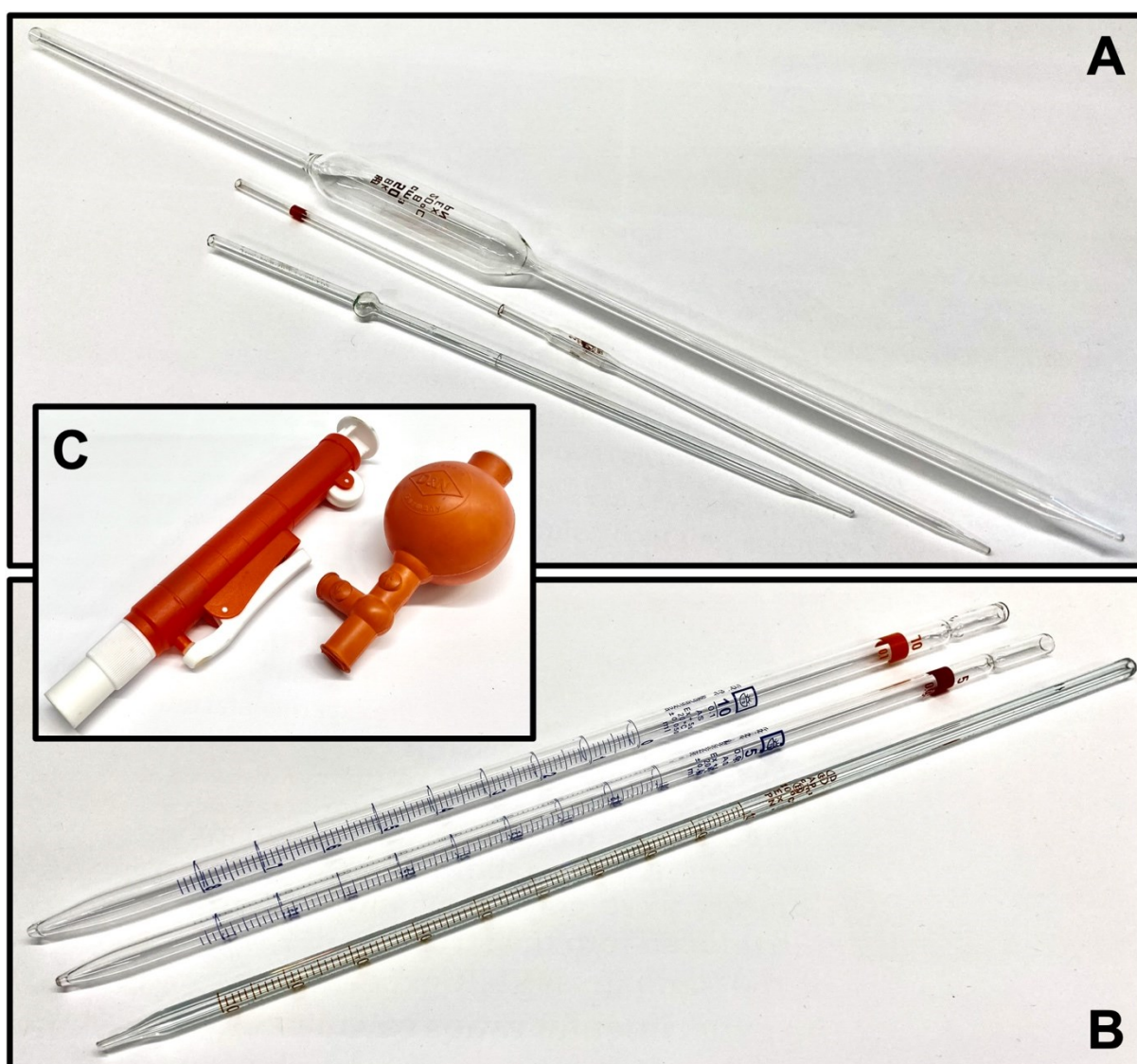
Przy sporządzaniu roztworów oraz określaniu ich stężeń, gdy konieczne jest bardzo dokładne odmierzanie określonej objętości cieczy, korzysta się ze szkła miarowego. Można wyodrębnić tu sprzęty jednomiarowe i wielomiarowe. Sprzęt jednomiarowy pozwala na odmierzenie tylko jednej, określonej objętości cieczy. Sprzęt wielomiarowy posiada naniesioną skalę z podziałką, co umożliwia odmierzanie różnych objętości. Do szkła miarowego zalicza się wymienione niżej sprzęty.

- **Cylinder miarowy** (Rys. 5.2A), zwyczajowo nazywany też menzurką, służy do odmierzania objętości cieczy metodą wlewania jej zgodnie z naniesioną skalą. Wlew cylindra jest na tyle duży, że umożliwia swobodne wlanie do niego cieczy bezpośrednio. Cylindry zawsze są naczyniami wielomiarowymi.
- **Kolba miarowa** (Rys. 5.2B) służy do sporządzania bardzo dokładnie określonej objętości roztworu. Jest wykorzystywana przy sporządzaniu roztworów objętościowo, np. tych o konkretnym stężeniu molowym. Daną objętość kolby miarowej wskazuje naniesiona na niej **kreska**. Kolby miarowe spełniają definicję sprzętu jednomiarowego, lecz nie używa się ich do odmierzania określonej objętości celem przeniesienia do innego naczynia.



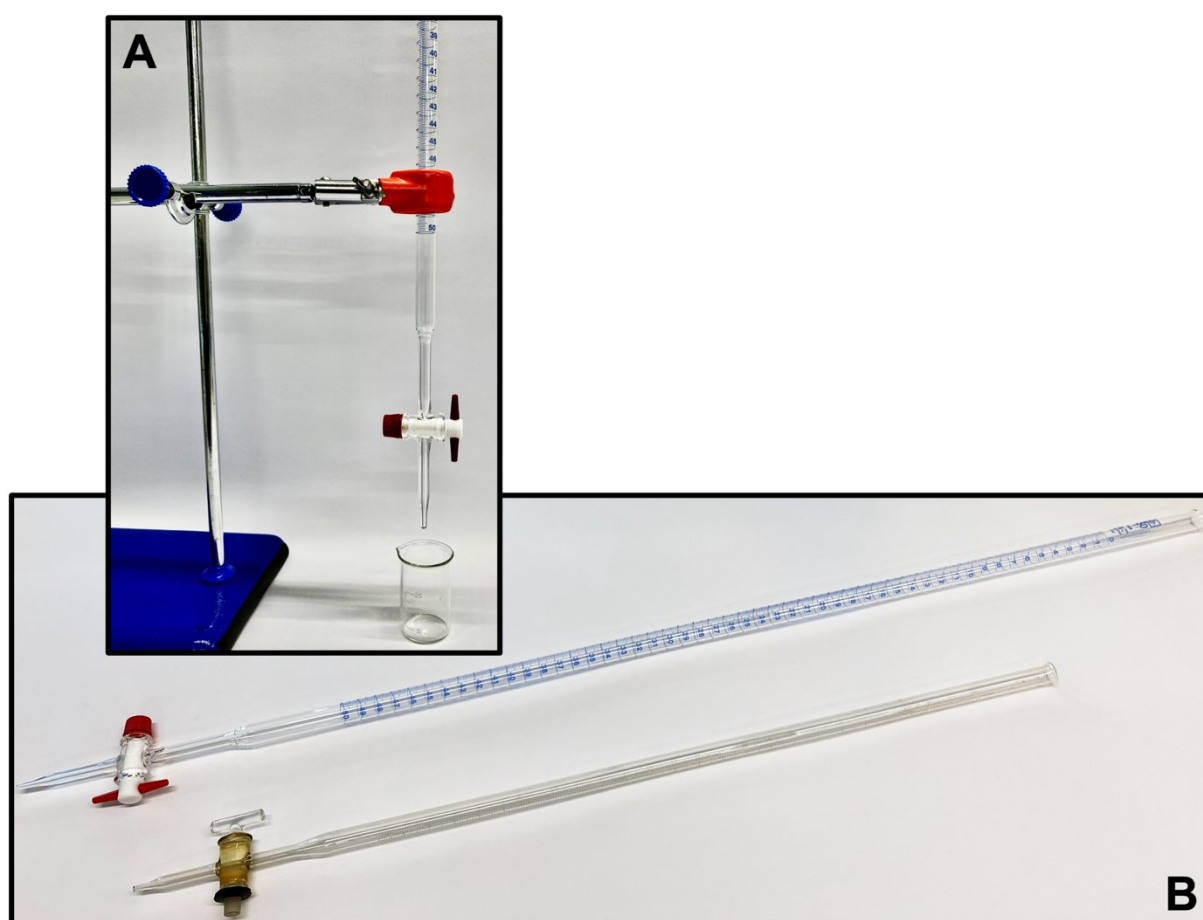
Rys. 5.2. A – cylindry miarowe, B – kolby miarowe.

- **Pipeta jednomiarowa** (Rys. 5.3A) lub **wielomiarowa** (Rys. 5.3B) służy do odmierzania objętości cieczy metodą pobierania (zaciągania, zasysania) jej z naczynia, zgodnie z naniesioną skalą (w przypadku pipety wielomiarowej) lub kreską (w przypadku pipety jednomiarowej). Dolna część pipety, z której wypływa ciecz, jest zawsze zwężona, co zapewnia powolny i równomierny wypływ. Do pobierania cieczy używa się odpowiednich pompek lub gruszek, zakładanych w górnej (szerszej) części pipety. Cieczy nie można pobierać ustami ani też jej wydychać.



Rys. 5.3. A – pipety jednomiarowe, B – pipety wielomiarowe, C – pompka ręczna (po lewej) i gruszka (po prawej) do zasysania cieczy.

- **Biureta** (Rys. 5.4), czyli rurka szklana z naniesioną skalą o wysokiej dokładności, posiadająca kran zainstalowany przed jej wylotem. Biureta służy do powolnego odmierzania roztworu o ściśle określonym stężeniu w czasie miareczkowania, czyli dodawania małych porcji (tzw. miareczek) jednego roztworu do innego. Miareczkowanie jest techniką klasycznej analizy ilościowej, czyli dokładnego określania zawartości substancji w roztworze. Bardziej szczegółowe informacje na temat korzystania z biurety i miareczkowania pojawią się w kolejnych etapach kształcenia.

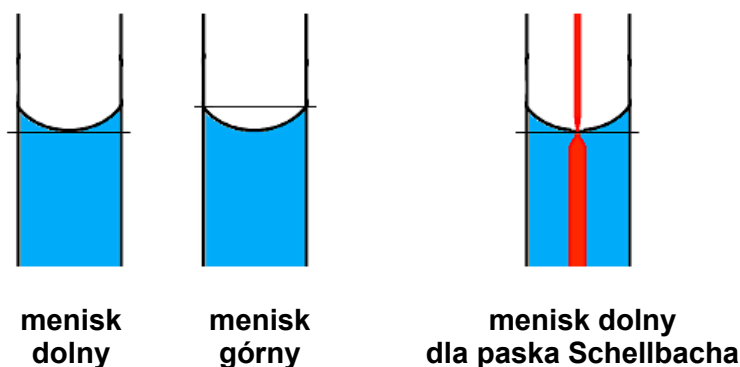


Rys. 5.4. A – biureta (fragment z kranem) przymocowana do statywu, B – biureta o pojemności 50 ml z kranem teflonowym (górna), biureta o pojemności 25 ml z kranem szklanym (dolna).

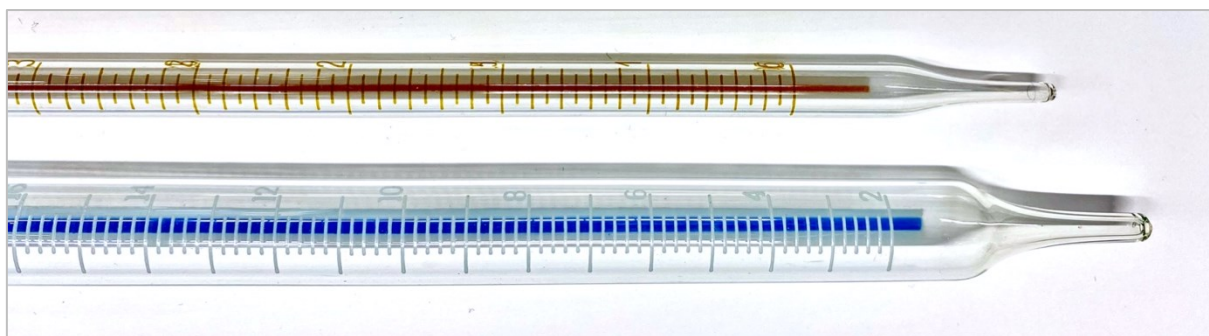
Cylindry, pipety miarowe i biurety kalibrowane są „na wylew”, co oznacza, że wylana zostaje dokładna, określona skalą objętość cieczy, a resztki pozostające w naczyniu zostały wzięte pod uwagę przy kalibracji i nie należą do właściwej wylanej objętości, dlatego nie należy ich na siłę wytrząsać. Z kolei kolby miarowe kalibrowane

są „na wlew”, co oznacza, że dokładnie określoną na kolbie objętość zajmuje tylko ciecz wypełniająca naczynie po dopełnieniu do zaznaczonej kreski. Po przelaniu zawartości kolby do innego naczynia objętość cieczy jest już niedokładna, gdyż w kolbie zawsze zostają resztki.

W celu ustalenia pożądanej objętości cieczy we wszystkich wymienionych wyżej naczyniach miarowych korzysta się z odczytu położenia tzw. **menisku**, mianem którego określa się kształt powierzchni cieczy w naczyniu. W celu prawidłowego odczytu objętości cieczy przejrzystych uwzględnia się tzw. menisk dolny, a w przypadku cieczy nieprzejrzystych menisk górny (Rys. 5.5). W trakcie ustalania położenia menisku wgłębienie powierzchni cieczy oraz odpowiednia kreska skali powinny znajdować się **dokładnie na wysokości wzroku** osoby odmierzającej. Niektóre pipety wielomiarowe i biurety posiadają tzw. pasek Schellbacha (Rys. 5.6) ułatwiający odczyt położenia menisku. Wówczas odpowiednia kreska skali powinna znajdować się na środku widocznego pozornego zwężenia paska (Rys. 5.5, prawy).

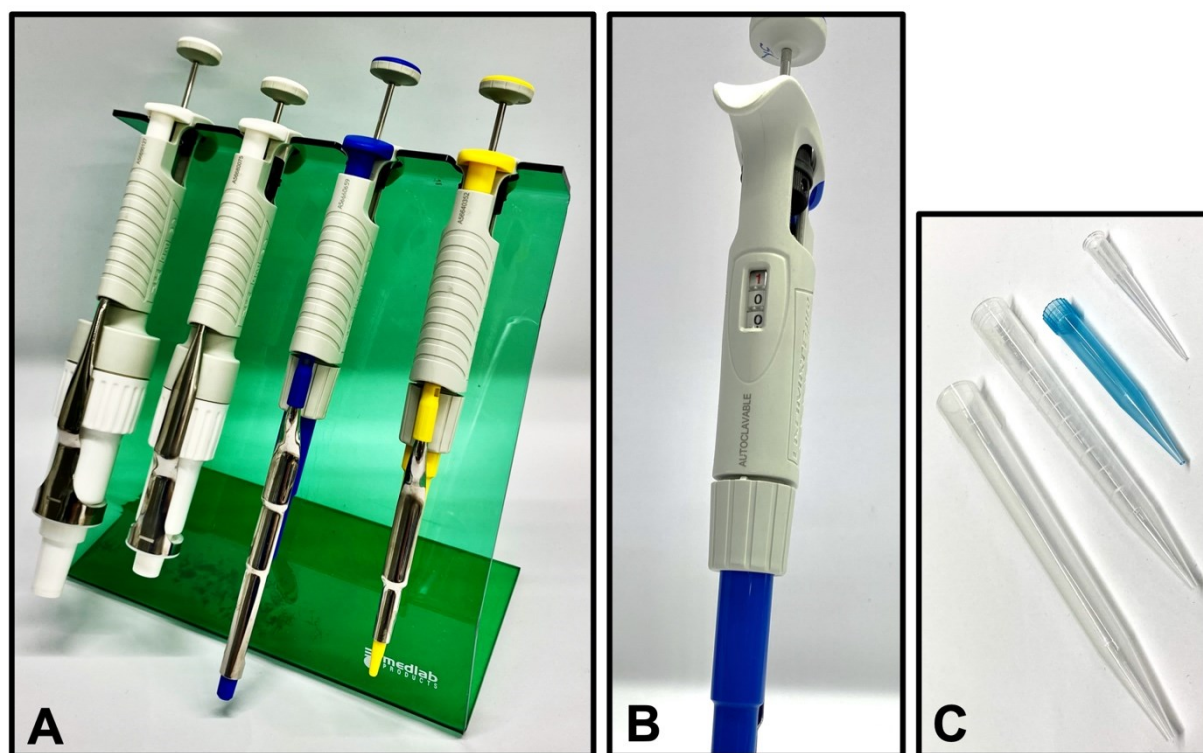


Rys. 5.5. Odczyt objętości cieczy z uwzględnieniem menisku.



Rys. 5.6. Pipety wielomiarowe z paskiem Schellbacha.

Określone, w tym bardzo małe (rzędu kilku mikrolitrów) objętości roztworów, z bardzo dużą dokładnością można także odmierzać korzystając z **pipet automatycznych** (Rys. 5.7), wyposażonych w mechanizm tłokowo-ssący. Pipety te również mogą być jedno- lub wielomiarowe. Ich niebywałą zaletą poza dokładnością, jest szybkość pracy, choćby ze względu na brak konieczności ustalania położenia menisku. Nastawioną objętość pobiera się i wypuszcza poprzez wciskanie i zwalnianie tłoka. Każda pipeta automatyczna wyposażona jest w wymienne końcówki z tworzywa sztucznego, które zwłaszcza w przypadku pracy na materiale zakaźnym, muszą być używane jednorazowo.



Rys. 5.7. A – pipety automatyczne w statywie, kolejno od lewej: 1–10 ml, 0,5–5 ml, 0,1–1 ml, 0,01–0,1 ml (zakresy objętości pipetowania), B – pipeta automatyczna widoczna od strony okna z nastawem objętości (ustawiona na 1,00 ml), C – końcówki do pipet automatycznych kompatybilne z odpowiednimi pipetami przedstawionymi na obrazie A.

5.2. Roztwór o konkretnym stężeniu procentowym

W podstawowym ujęciu stężenie procentowe jest stężeniem masowo-masowym (m/m), w którym bierze się pod uwagę **masę substancji** i **masę roztworu**. Matematycznie wyraża się to wzorem:

$$C_p (C_{m/m}) = \frac{m_{\text{substancji}}}{m_{\text{roztworu}}} \cdot 100\%$$

gdzie:

C_p – stężenie procentowe masowo-masowe [%],

$m_{\text{substancji}}$ – masa rozpuszczonej substancji [g],

m_{roztworu} – masa całego roztworu [g].

Należy zauważyć, że C_p jest niczym innym jak ułamkiem masowym (w) przekształconym na wartość procentową:

$$w = \frac{m_{\text{substancji}}}{m_{\text{roztworu}}}$$

gdzie w to ułamek masowy substancji.

Ułamek masowy w jest wielkością bezwymiarową, natomiast C_p podaje się w %. W przypadku roztworów wieloskładnikowych, ułamek masowy poszczególnych składników można oznaczyć jako:

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{roztworu}}}$$

gdzie:

w_i – ułamek masowy składnika i ,

m_i – masa składnika i ,

m_{roztworu} – masa całkowita roztworu.

Suma ułamków masowych wszystkich składników roztworu wynosi:

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

lub w formie procentowej:

$$\sum_{i=1}^n w_i \cdot 100\% = 100\%$$

Spotykane są także inne typy stężeń procentowych, stosowane zależnie od potrzeb analitycznych. Należą do nich:

- stężenie objętościowo-objętościowe (v/v):

$$C_{v/v} = \frac{V_{\text{substancji}}}{V_{\text{roztworu}}} \cdot 100\%$$

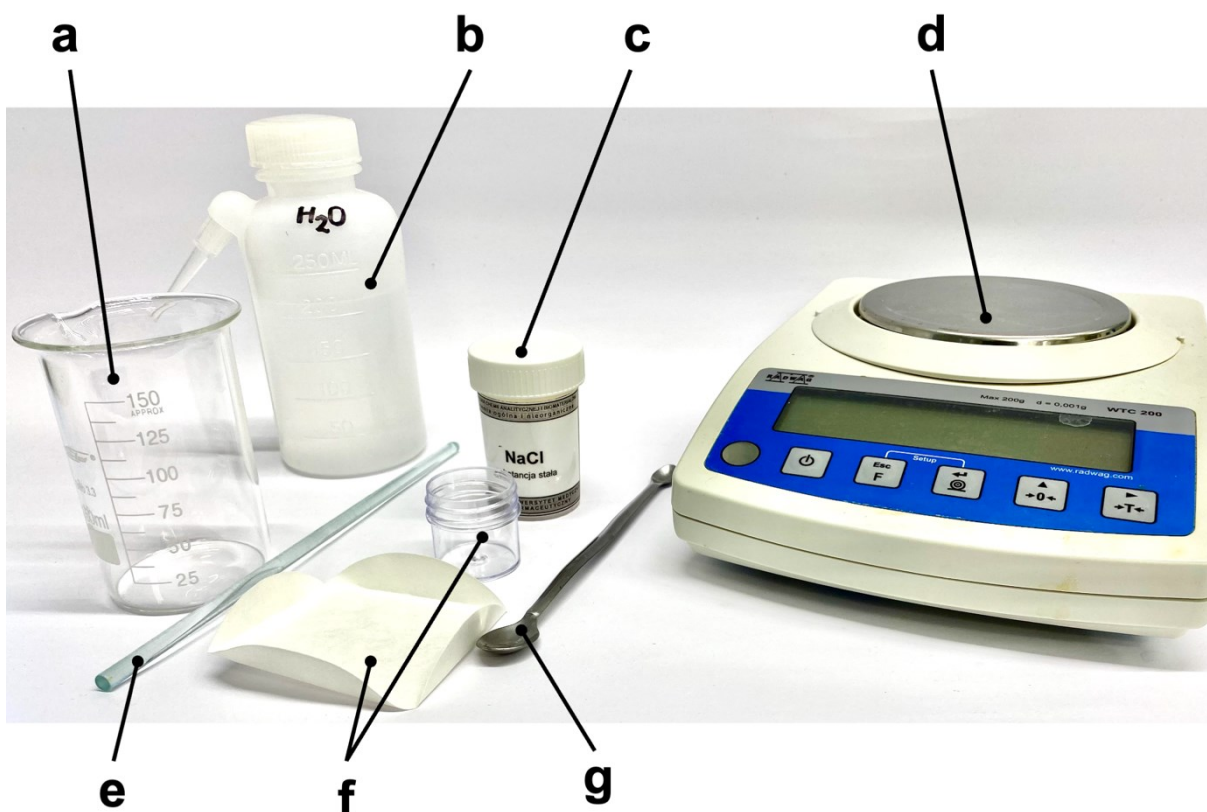
- stężenie masowo-objętościowe (m/v):

$$C_{m/v} = \frac{m_{\text{substancji}}}{V_{\text{roztworu}}} \cdot 100\%$$

gdzie V to objętość, zwykle w [cm³] lub [dm³].

Procentowe stężenia objętościowe ($C_{v/v}$ i $C_{m/v}$) zależą od temperatury, ponieważ objętość cieczy zmienia się wraz z nią. Dlatego pomiary powinny być wykonywane w temperaturze referencyjnej, najczęściej 20 °C lub 25 °C.

Roztwory o konkretnych stężeniach procentowych klasycznie powinno sporządzać się metodą **odważania** substancji oraz rozpuszczalnika. Substancje stałe można odważać w odpowiednich naczyniach do ważenia, małych zlewkach lub na bibule czy też zwykłym papierze. Często wykorzystuje się do tego celu krążki bibuły filtracyjnej. Wodę (rozpuszczalnik) odważa się bezpośrednio do **zlewki**, w której sporządzany będzie roztwór. Odbiegając od tradycyjnej metody, zamiast odważać, wodę można odmierzyć z użyciem cylindra miarowego zakładając, że jej gęstość w temperaturze pokojowej wynosi w przybliżeniu 1 g/cm³. Po odważeniu wody, wsypuje się do niej odważoną wcześniej substancję stałą i całość miesza do momentu całkowitego rozpuszczenia substancji, najczęściej z użyciem bagietki szklanej, choć często wystarczą koliste ruchy wykonywane samą zlewką z roztworem, jeśli roztworu jest niewiele. Rys. 5.8 przedstawia typowy zestaw sprzętu służący do przygotowania niewielkiej ilości roztworu o konkretnym stężeniu procentowym, z użyciem substancji stałej.



Rys. 5.8. Zestaw sprzętu do sporządzania roztworu o konkretnym stężeniu procentowym: a – zlewka, b – tryskawka z wodą (możliwe też inne naczynie), c – pojemnik z substancją rozpuszczaną, d – waga, e – bagietka, f – materiały do odważania (nasypywania) substancji stałej (bibuła lub naczynko, do wyboru), g – łyżeczka/szpatułka do nabierania substancji stałej.

Jeśli do sporządzenia roztworu używa się innego roztworu (rozcieńczanie), to wówczas, podobnie jak w przypadku samej wody, można go odważyć na wadze lub (gdy znana jest jego gęstość) odmierzyć cylindrem czy pipetą. W przypadku roztworów stężonych kwasów oraz roztworów lotnych substancji toksycznych (np. stężony roztwór amoniaku) nie zaleca się ich odważania. Należy odmierzać je pipetą (ewentualnie cylindrem) i natychmiast przenosić do naczynia z odważoną wcześniej wodą.

5.3. Roztwór o konkretnym stężeniu molowym

Stężenie molowe wyraża określoną w molach ilość substancji zawartą w określonej objętości, którą domyślnie jest 1 dm^3 lub inaczej 1 litr roztworu. Matematycznie wyraża się to wzorem:

$$C_m = \frac{n}{V}$$

gdzie:

C_m – stężenie molowe [mol/dm³],

n – liczba moli substancji rozpuszczonej [mol],

V – objętość roztworu [dm³].

Jeżeli chcemy wyznaczyć masę substancji stałej, potrzebnej do sporządzenia roztworu o danym stężeniu C_m , można wykorzystać zależność:

$$m = C_m \cdot V \cdot M$$

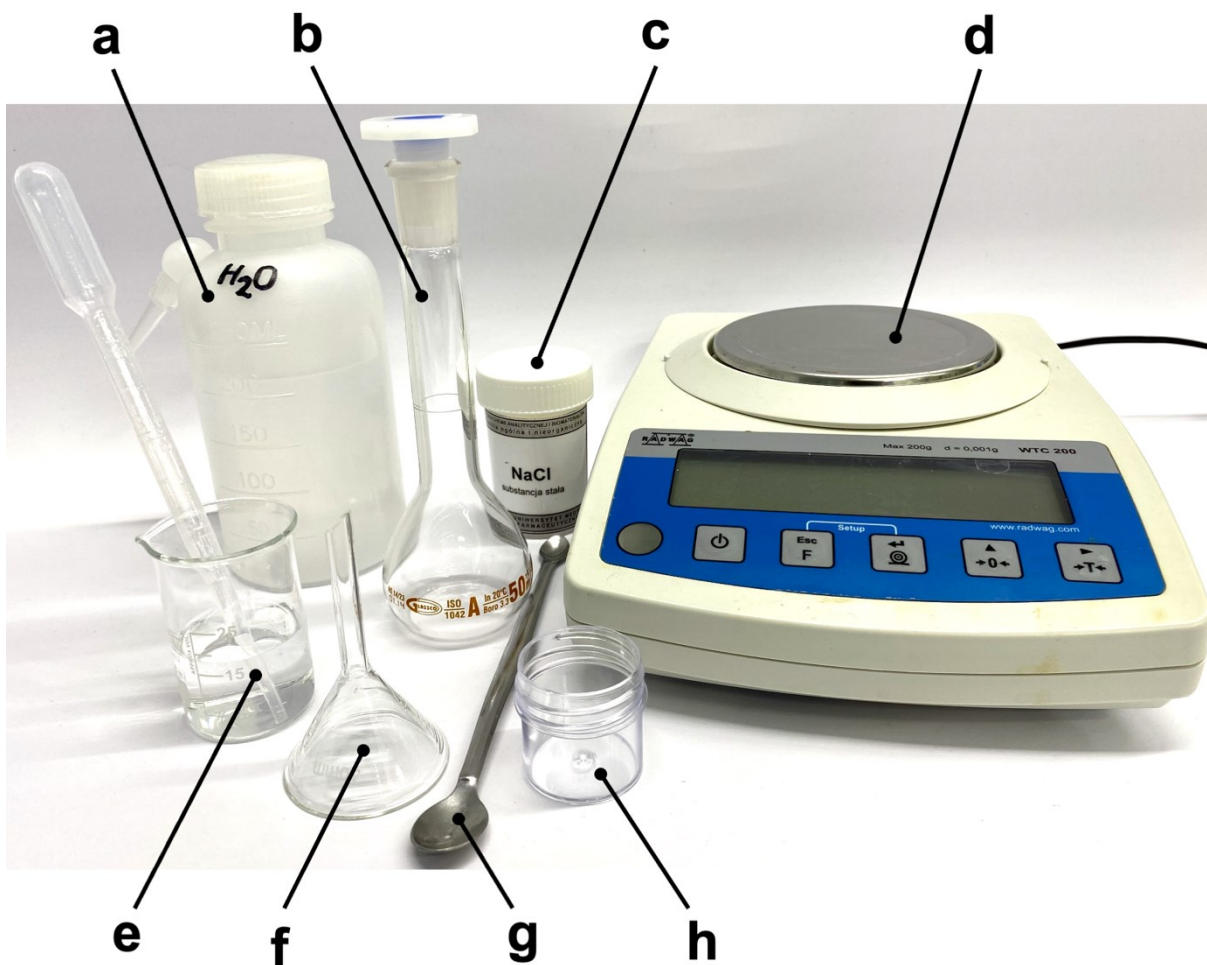
gdzie:

m – masa substancji [g],

M – masa molowa substancji [g/mol],

V – objętość roztworu [dm³].

Do sporządzenia zadanej objętości roztworu o konkretnym stężeniu molowym korzysta się z **kolby miarowej**. Odważoną substancję stałą przenosi się do kolby przy pomocy lejka. Substancja przed dopełnieniem kolby do kreski musi zostać całkowicie rozpuszczona, gdyż w wyniku rozpuszczania następuje zmiana objętości roztworu. Rozpuszczanie prowadzi się wykonując koliste ruchy kolbą, bez odwracania jej dnem do góry. Przygotowując roztwór, trzeba pamiętać, że proces rozpuszczania może być egzotermiczny lub endotermiczny. W takim przypadku zawartość kolby przed dopełnieniem do kreski należy doprowadzić do temperatury pokojowej, ponieważ kolby kalibrowane są objętościowo w temperaturze 20 °C. Zatem dopełnienie do kreski zbyt zimnej lub gorącej zawartości będzie skutkowało nieprawidłową objętością, a co za tym idzie nieprawidłowym stężeniem po dojściu roztworu do temperatury pokojowej. Po dopełnieniu do kreski zgodnie z właściwym położeniem menisku, kolbę zamyka się korkiem i zawartość miesza odwracając kilkanaście razy do góry dnem. Typowy zestaw sprzętu potrzebny do przygotowania niewielkiej ilości roztworu o dokładnie określonym stężeniu molowym z użyciem substancji stałej, został przedstawiony na Rys. 5.9.



Rys. 5.9. Zestaw sprzętu do sporządzania roztworu o konkretnym stężeniu molowym: a – tryskawka z wodą, b – kolba miarowa, c – pojemnik z substancją rozpuszczaną, d – waga, e – zlewka z wodą i pipeta Pasteura (do kropłowego uzupełnienia kolby do kreski), f – lejek, g – łyżeczka/szpatułka do nabierania substancji stałej, h – naczynko do odważania (nasypywania) substancji stałej.

Rozcieńczanie roztworów o konkretnych stężeniach molowych polega na zwiększeniu objętości roztworu poprzez dodanie rozpuszczalnika przy zachowaniu tej samej ilości moli substancji. Matematycznie obowiązuje tu zasada:

$$C_{m1} \cdot V_1 = C_{m2} \cdot V_2$$

gdzie:

$C_{m1} \cdot V_1$ – stężenie molowe i objętość roztworu przed rozcieńczeniem,

$C_{m2} \cdot V_2$ – stężenie molowe i objętość roztworu po rozcieńczeniu.

Przy mieszaniu roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach stosuje się bilans molowy. Stężenie końcowe można obliczyć według wzoru:

$$C_{m\text{ śr}} = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_{m1} \cdot V_1 + C_{m2} \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

gdzie:

$C_{m\text{ śr}}$ – średnie stężenie molowe (końcowe),

n_1, n_2 – liczba moli substancji w poszczególnych roztworach,

V_1, V_2 – objętości roztworów,

C_{m1}, C_{m2} – stężenia molowe początkowe.

Jeśli do sporządzenia roztworu konieczne jest użycie stężonego kwasu, wówczas przed waniem go do kolby miarowej należy wypełnić ją w ok. połowie objętości wodą. Dopiero wtedy stężony kwas można odpipetować lub ewentualnie wlać cylindrem, jednak zawsze z dużą ostrożnością, po ściance kolby. Korzysta się tu z powszechnie znanej zasady wlewania kwasu do wody. Pozostały na ściankach kolby stężony kwas należy spłukać do jej wnętrza tryskawką, całość wymieszać spokojnym ruchem i w razie potrzeby ochłodzić pod bieżącą kranową wodą, po czym kolbę można dopełnić do kreski i wymieszać.

Ułamek molowy (x_i) to stosunek liczby moli danego składnika do sumy moli wszystkich składników w roztworze:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

gdzie:

x_i – ułamek molowy składnika i ,

n_i – liczba moli składnika i ,

$\sum_j n_j$ – suma moli wszystkich składników.

Molalność (stężenie molalne, m) to liczba moli substancji rozpuszczonej w kilogramie rozpuszczalnika:

$$m = \frac{n}{m_{\text{rozp.}}}$$

gdzie:

m – molalność [mol/kg],

n – liczba moli substancji rozpuszczonej [mol],

$m_{\text{rozp.}}$ – masa rozpuszczalnika [kg].

Molalność jest niezależna od temperatury, ponieważ masa rozpuszczalnika nie zmienia się wraz ze zmianą temperatury, w przeciwieństwie do objętości, która wpływa na stężenie molowe. Dlatego molalność jest często wykorzystywana w termodynamice roztworów, w szczególności przy obliczeniach własności koligatywnych, takich jak obniżenie punktu zamarzania czy podwyższenie temperatury wrzenia. W codziennej praktyce laboratoryjnej znacznie częściej stosuje się stężenie molowe, które jest bezpośrednio związane z objętością roztworu i wygodne w jego przygotowywaniu.

5.4. Gęstość roztworu

Farmakopea Polska (FP) definiuje dwa rodzaje gęstości roztworu, tj. gęstość i gęstość względną, przy czym ta pierwsza jest wykorzystywana w praktyce znacznie częściej. Niżej opisane zależności można odnieść nie tylko do gęstości roztworów, lecz każdej substancji, w tym tej o stałym stanie skupienia.

- **Gęstość**, to stosunek masy danej ilości roztworu do zajmowanej przez nią objętości. Taka gęstość oznaczana jest symbolem ρ (rho):

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

gdzie:

ρ – gęstość [kg/m³] lub [g/cm³],

m – masa roztworu [kg] lub [g],

V – objętość roztworu [m³] lub [cm³].

Ze względu na duże wartości liczbowe gęstości podawanej w kg/m³, powszechnie stosuje się także inne jednostki, a w chemii roztworów wodnych jest to najczęściej g/cm³ (inaczej g/ml). W związku z tym, że gęstość zawsze zależy od temperatury, FP zaleca podawanie gęstości substancji w 20 °C (ρ_{20}). Tablice w zbiorach zadań rachunkowych również zawierają gęstości w tej temperaturze.

- **Gęstość względna**, podawana jako $d_{t_2}^{t_1}$ jest stosunkiem masy danej objętości roztworu w temperaturze t_1 do masy takiej samej objętości wody w temperaturze t_2 :

$$d_{t_2}^{t_1} = \frac{m_{\text{roztworu}}(V, t_1)}{m_{\text{wody}}(V, t_2)}$$

gdzie:

$d_{t_2}^{t_1}$ – gęstość względna,

$m_{\text{roztworu}}(V, t_1)$ – masa roztworu o objętości V w temperaturze t_1 ,

$m_{\text{wody}}(V, t_2)$ – masa wody o tej samej objętości V w temperaturze t_2 .

Gęstość względna jest zatem wielkością bezwymiarową. W domyśle, jeśli nie podano inaczej, stosuje się gęstość względną wyznaczaną w temperaturze 20 °C (d_{20}^{20}). Znając gęstość względną $d_{t_2}^{t_1}$ oraz gęstość wody w temperaturze t_2 , można obliczyć gęstość roztworu w temperaturze t_1 :

$$\rho_{t_1} = d_{t_2}^{t_1} \cdot \rho_{\text{wody}, t_2}$$

W szczególnym przypadku, gdy $t_1 = t_2 = 20$ °C:

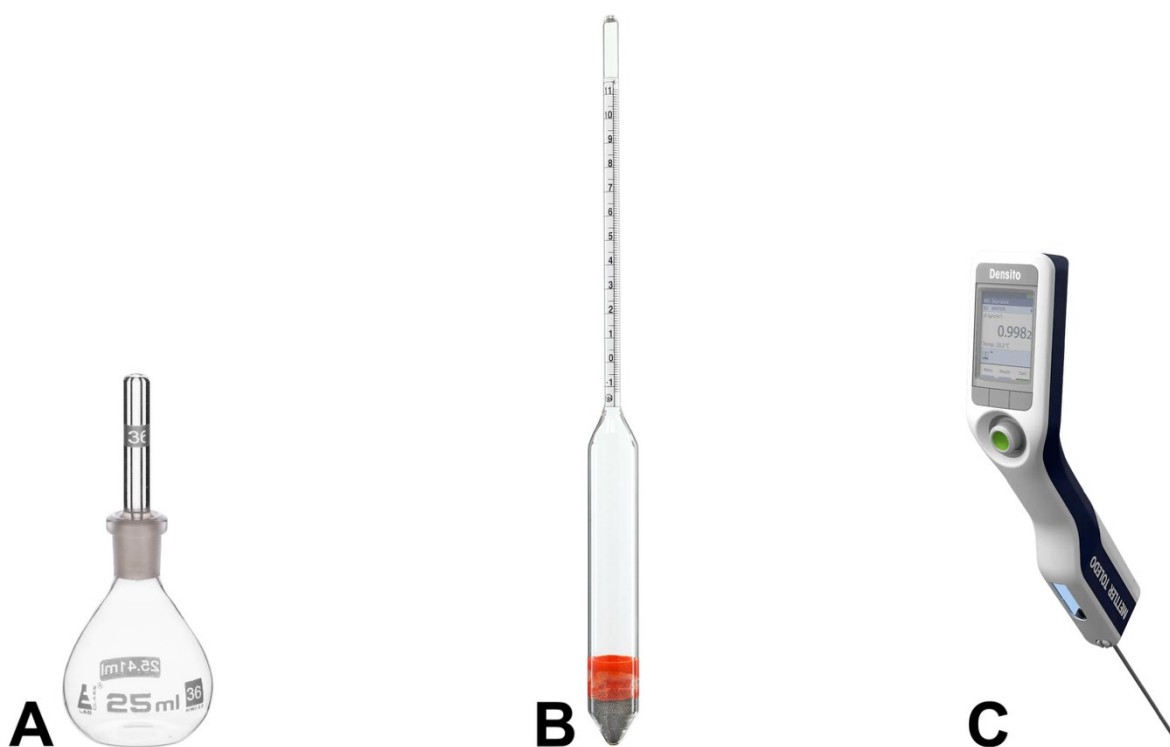
$$\rho_{20} = d_{20}^{20} \cdot \rho_{\text{wody}, 20}$$

Powszechnie wiadomo, że gęstość wody w 20 °C ($\rho_{\text{wody}, 20}$) wynosi około 0,9982 g/cm³.

W obliczeniach dotyczących chemii roztworów wodnych stosowana jest ta pierwsza, „tradycyjna” gęstość, zwyczajowo często oznaczana w uproszczeniu symbolem d . Tego zwyczajowego oznaczenia nie należy mylić z gęstością względną.

Farmakopea Polska podaje sprzęty służące do wyznaczania gęstości roztworów oraz innych cieczy i są to (Rys. 5.10):

- **piknometr** (kolbka z korkiem szklanym posiadającym kapilarę), który wypełnia się maksymalnie (łącznie z kapilarą w korku) określoną objętością badanego roztworu, następnie termostatuje i waży,
- **hydrometr**, najczęściej nazywany **areometrem** (zamknięta rurka szklana ze skalą, wypełniona materiałem obciążającym), który zanurza się w badanym roztworze; powszechnie znany w życiu codziennym do określania gęstości wytwarzanych w warunkach domowych trunków na bazie alkoholu etylowego,
- **gęstościomierz oscylacyjny**, będący urządzeniem elektronicznym umożliwiającym pomiar gęstości najdokładniejszy spośród wymienionych.



Rys. 5.10. Sprzęty służące do wyznaczania gęstości: A – piknometr, B – aerometr (hydrometr), C – gęstościomierz oscylacyjny.

Gęstość roztworu można wyznaczać też innymi, nefarmakopealnymi metodami. Najprostszą z nich jest ważenie odmierzonej z użyciem pipety automatycznej, ściśle określonej objętości roztworu. Pipetowanie i ważenie prowadzi się w kilku powtórzeniach i wynik uśrednia. Dokładność wyniku zależy tu od zachowania stałej temperatury zarówno badanego roztworu, jak i sprzętów oraz pomieszczenia, w trakcie całej procedury.

Zadania rachunkowe – stężenia roztworów

6.1. Analiza przykładów

Przykład 1.

Do naczynia wlane 150,00 cm³ roztworu kwasu solnego o stężeniu 10,00% oraz 250,00 cm³ roztworu tego samego związku o stężeniu 4,00%. Załóż, że gęstość obu roztworów wynosi w przybliżeniu 1,05 g/cm³. Oblicz stężenie procentowe kwasu solnego w powstałym roztworze.

Rozwiązanie

Sposób 1

Objętość całkowita roztworu wynosi:

$$V = V_1 + V_2 = 150 \text{ cm}^3 + 250 \text{ cm}^3 = 400,00 \text{ cm}^3$$

Masa roztworu 1:

$$m_1 = V_1 \cdot \rho = 150 \text{ cm}^3 \cdot 1,05 \text{ g/cm}^3 = 157,50 \text{ g}$$

Masa roztworu 2:

$$m_2 = V_2 \cdot \rho = 250 \text{ cm}^3 \cdot 1,05 \text{ g/cm}^3 = 262,50 \text{ g}$$

Masa całkowita roztworu:

$$m = m_1 + m_2 = 157,5 \text{ g} + 262,5 \text{ g} = 420,00 \text{ g}$$

Masa kwasu solnego w roztworze 1:

$$m_{\text{HCl},1} = 10\% \cdot 157,5 \text{ g} = 15,75 \text{ g}$$

Masa kwasu solnego w roztworze 2:

$$m_{\text{HCl},2} = 4\% \cdot 262,5 \text{ g} = 10,50 \text{ g}$$

Masa kwasu solnego w mieszaninie:

$$m_{\text{HCl}} = 15,75 \text{ g} + 10,5 \text{ g} = 26,25 \text{ g}$$

Obliczamy stężenie procentowe kwasu solnego w powstałym roztworze:

$$C_p = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_r} \cdot 100\% = \frac{26,25 \text{ g}}{420 \text{ g}} \cdot 100\% = 6,25\%$$

Odpowiedź:

Stężenie procentowe HCl w powstałym roztworze wynosi 6,25% (m/m). Oznacza to, że w 100 g roztworu znajduje się 6,25 g kwasu solnego.

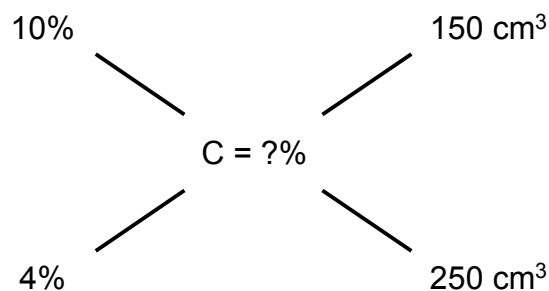
Komentarz merytoryczny:

W zadaniu zastosowano podstawową zasadę bilansu mas, uwzględniając masy roztworów i masy substancji. Kluczowe było wykorzystanie gęstości do przejścia od objętości roztworu do jego masy, gdyż stężenia procentowe wyrażane są na podstawie mas. Po zmieszaniu dwóch roztworów tej samej substancji o różnym stężeniu, masy roztworów oraz masy substancji sumują się, co pozwala na wyliczenie końcowego stężenia procentowego. Takie podejście jest standardem w farmacji i chemii analitycznej podczas przygotowywania mieszanin roztworów.

Sposób 2

Zastosowanie metody krzyżowej.

Mieszmamy: 150 cm³ roztworu 10% i 250 cm³ roztworu 4%. Sporządzamy mieszaninę o stężeniu końcowym C, które chcemy wyznaczyć. Można wówczas zapisać następujący układ:



Metoda krzyżowa polega na ważeniu proporcji na podstawie różnicy między stężeniami a wartością końcową. Załóżmy, że końcowe stężenie to C, zatem:

$$(10 - C) \cdot 150 = (C - 4) \cdot 250$$

czyli:

$$1500 - 150C = 250C - 1000$$

$$2500 = 400C$$

$$C = \frac{2500}{400} = 6,25\%$$

Odpowiedź:

Stężenie procentowe HCl w powstałym roztworze wynosi 6,25% (m/m).

Komentarz merytoryczny:

Metoda krzyżowa w tym przypadku jest skróconą formą bilansu masy substancji rozpuszczonej, która działa tylko przy założeniu: tej samej substancji, tej samej gęstości oraz braku reakcji chemicznej. Daje szybki wynik bez konieczności przeliczania objętości na masy roztworów.

Przykład 2.

Farmaceuta przygotowuje mieszaninę zawierającą: 20 cm³ roztworu substancji leczniczej A o stężeniu 2% (m/v) oraz 80 cm³ roztworu substancji leczniczej B o stężeniu 5 mg/cm³. Po zmieszaniu:

1. Oblicz stężenie każdego składnika w mieszaninie w mg/cm³ oraz w % (m/v).
2. Oceń, czy końcowe stężenia mieszczą się w zalecanych zakresie terapeutycznym:
Substancja lecznicza A: 1–2 mg/cm³, B: 3–4 mg/cm³.

Rozwiązanie

1. Obliczamy masę substancji przed zmieszaniem:

Substancja lecznicza A:

$$2\% \text{ (m/v)}, \text{ czyli } \frac{2 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3} = \frac{2000 \text{ mg}}{100 \text{ cm}^3} = 20 \text{ mg/cm}^3$$

$$\text{Masa substancji A} = 20 \text{ cm}^3 \cdot 20 \text{ mg/cm}^3 = 400 \text{ mg}$$

Substancja lecznicza B:

$$\text{Masa substancji B} = 80 \text{ cm}^3 \cdot 5 \text{ mg/cm}^3 = 400 \text{ mg}$$

2. Obliczamy objętość całkowitą mieszaniny:

$$V_{\text{całkowita}} = 20 \text{ cm}^3 + 80 \text{ cm}^3 = 100 \text{ cm}^3$$

3. Obliczamy stężenia końcowe:

Substancja lecznicza A:

$$C_A = \frac{400 \text{ mg}}{100 \text{ cm}^3} = 4 \text{ mg/cm}^3$$

$$C_A \text{ (m/v)} = 4 \text{ mg/cm}^3 = \frac{400 \text{ mg}}{100 \text{ cm}^3} = \frac{0,4 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3} = 0,4\%$$

Substancja lecznicza B:

$$C_B = \frac{400 \text{ mg}}{100 \text{ cm}^3} = 4 \text{ mg/cm}^3$$

$$C_B \text{ (m/v)} = 4 \text{ mg/cm}^3 = \frac{400 \text{ mg}}{100 \text{ cm}^3} = \frac{0,4 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3} = 0,4\%$$

Odpowiedź:

Stężenie substancji leczniczej A: $4 \text{ mg/cm}^3 = 0,4\% \text{ (m/v)}$ – wynik przekracza dopuszczalne normy, ponieważ możliwe jest maksymalne stężenie 2 mg/cm^3 .

Stężenie substancji leczniczej B: $4 \text{ mg/cm}^3 = 0,4\% \text{ (m/v)}$ – stężenie jest prawidłowe (mieści się w zakresie terapeutycznym: $3\text{--}4 \text{ mg/cm}^3$).

Komentarz merytoryczny:

Zadanie to odzwierciedla sytuację, w której farmaceuta ocenia stężenia składników po zmieszaniu dwóch gotowych roztworów. Tego rodzaju obliczenia mają zastosowanie w praktyce recepturowej oraz w pracy z produktami gotowymi, zwłaszcza podczas przygotowywania mieszanin dożylnych, kropli, dawek pediatrycznych czy rozcieńczeń leków o wąskim indeksie terapeutycznym. Analizując zadanie, ćwiczymy nie tylko przeliczanie stężeń, ale również bilansowanie ilości substancji oraz ocenę zgodności otrzymanego roztworu z dopuszczalnym zakresem terapeutycznym. Umiejętność tego typu analizy odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu bezpieczeństwa farmakoterapii. W sytuacji, gdy stężenie jednej z substancji (w tym przypadku substancji A) przekracza dopuszczalne normy, farmaceuta powinien podjąć świadomą decyzję o korekcie mieszaniny. Aby poprawić jej skład należy zmniejszyć objętość leku zawierającego substancję A lub rozcieńczyć mieszaninę wodą lub zastosować substancję A w postaci o niższym stężeniu.

Przykład 3.

W aptece przygotowano roztwór leku X, którego substancją czynną jest sól sodowa o masie molowej 322,00 g/mol. Do sporządzenia roztworu wykorzystano dostępny roztwór o stężeniu 8,05% (m/m) i gęstości 1,00 g/cm³. Oblicz ile cm³ tego roztworu należy odmierzyć i jaką objętość rozpuszczalnika (wody) dodać, aby otrzymać 800,00 cm³ roztworu o stężeniu molowym 0,15 mol/dm³.

Rozwiązanie

1. Obliczamy stężenie molowe roztworu wyjściowego:

Dany roztwór ma stężenie 8,05% (m/m) co oznacza, że w 100 g roztworu znajduje się 8,05 g substancji czynnej. Przy gęstości 1,00 g/cm³, 100 g roztworu odpowiada objętości 100 cm³ czyli 0,1 dm³.

Liczba moli 8,05 g substancji wynosi:

$$n = \frac{8,05 \text{ g}}{322 \text{ g/mol}} = 0,025 \text{ mol}$$

Zatem stężenie molowe wynosi:

$$C_1 = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,1 \text{ dm}^3} = 0,25 \text{ mol/dm}^3$$

2. Obliczamy objętość roztworu wyjściowego, korzystając ze wzoru na rozcieńczanie:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$0,25 \text{ mol/dm}^3 \cdot V_1 = 0,15 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,8 \text{ dm}^3$$

$$V_1 = \frac{0,15 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,8 \text{ dm}^3}{0,25 \text{ mol/dm}^3} = 0,48 \text{ dm}^3 = 480,00 \text{ cm}^3$$

3. Obliczamy ilość wody do dodania:

$$V_{\text{wody}} = V_2 - V_1 = 800 \text{ cm}^3 - 480 \text{ cm}^3 = 320,00 \text{ cm}^3$$

Odpowiedź:

Należy odmierzyć 480,00 cm³ roztworu o stężeniu 8,05% (m/m), a następnie dodać 320,00 cm³ wody, aby otrzymać 800,00 cm³ roztworu o stężeniu 0,15 mol/dm³.

Komentarz merytoryczny:

Zadanie to odzwierciedla sytuację, w której farmaceuta przelicza roztwór podany w procentach masowych na stężenie molowe, zgodnie z wymaganiami receptury lub dokumentacji leku. Takie obliczenia są niezbędne w praktyce obliczeniowej, zwłaszcza w zakresie leków recepturowych, kropli, płynów infuzyjnych czy sporządzania dawek jednostkowych. W praktyce laboratoryjnej i produkcyjnej ważna jest nie tylko poprawność rachunkowa, ale również zachowanie dokładnych jednostek, konwersji objętości i masy oraz umiejętność stosowania prostych przekształceń wzorów chemicznych w celu zachowania ilości substancji czynnej w układzie. Przekształcanie stężeń oraz umiejętność posługiwania się gęstością stanowią elementarne kompetencje w farmacji praktycznej.

Przykład 4.

W celu sporządzenia doustnego roztworu glukozy dla pacjenta pediatrycznego, farmaceuta wykorzystuje 300,00 cm³ roztworu glukozy o stężeniu 15,00% (m/m) i gęstości 1,05 g/cm³. Celem jest przygotowanie roztworu o stężeniu molowym 0,50 mol/dm³, który będzie zawierał dokładnie 25,00 g glukozy w porcji jednorazowej (porcja = 1 dawka = objętość pobrana z gotowego roztworu). Oblicz:

- do jakiej objętości całkowitej należy rozcieńczyć roztwór wyjściowy, aby uzyskać wymagane stężenie molowe,
- ile mililitrów wody należy dodać do roztworu wyjściowego, aby uzyskać roztwór o objętości wyliczonej w punkcie a),
- jaka objętość gotowego roztworu (w cm³) zawiera 25,00 g glukozy,
- masowe stężenie procentowe (m/m) otrzymanego roztworu po rozcieńczeniu.

Masa molowa glukozy C₆H₁₂O₆ wynosi 180,00 g/mol. Załóż, że gęstość roztworu po rozcieńczeniu nie zmienia się w istotnym stopniu i wynosi 1,05 g/cm³.

Rozwiązanie

- Obliczamy masę roztworu początkowego i masę glukozy w roztworze wyjściowym:

$$m_{\text{roztworu}} = V \cdot \rho = 300 \text{ cm}^3 \cdot 1,05 \text{ g/cm}^3 = 315,00 \text{ g}$$

$$m_{\text{glukozy}} = 15\% \cdot 315 \text{ g} = 0,15 \cdot 315 \text{ g} = 47,25 \text{ g}$$

- Obliczamy liczbę moli glukozy w roztworze wyjściowym:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{47,25 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} = 0,2625 \text{ mol}$$

- Stężenie molowe po rozcieńczeniu powinno wynosić $C_m = 0,50 \text{ mol/dm}^3$, zatem objętość roztworu po rozcieńczeniu obliczamy z definicji stężenia molowego:

$$V = \frac{n}{C_m} = \frac{0,2625 \text{ mol}}{0,5 \text{ mol/dm}^3} = 0,525 \text{ dm}^3 = 525,00 \text{ cm}^3$$

- Obliczamy objętość wody do dodania:

$$V_{\text{wody}} = V - V_{\text{wyjściowe}} = 525 \text{ cm}^3 - 300 \text{ cm}^3 = 225 \text{ cm}^3$$

5. Obliczamy masę roztworu rozcieńczonego, korzystając z gęstości:

$$m_{\text{roztworu}} = \rho \cdot V = 1,05 \text{ g/cm}^3 \cdot 525 \text{ cm}^3 = 551,25 \text{ g}$$

6. Masa glukozy pozostaje bez zmian, zatem stężenie procentowe (m/m) wynosi:

$$C_p = \frac{m_{\text{glukozy}}}{m_{\text{roztworu}}} \cdot 100\% = \frac{47,25 \text{ g}}{551,25 \text{ g}} \cdot 100\% = 8,57\%$$

7. Obliczamy objętość porcji roztworu, która zawiera 25,00 g glukozy:

$$m_r = \frac{25 \text{ g}}{C_p/100} = \frac{25 \text{ g}}{0,0857} = 291,72 \text{ g}$$

$$V_{\text{porcji}} = \frac{m_r}{\rho} = \frac{291,72 \text{ g}}{1,05 \text{ g/cm}^3} = 277,83 \text{ cm}^3$$

Odpowiedź:

Aby przygotować roztwór glukozy o stężeniu $0,50 \text{ mol/dm}^3$, należy roztwór wyjściowy ($300,00 \text{ cm}^3$ o stężeniu $15,00\% \text{ m/m}$) rozcieńczyć do objętości $525,00 \text{ cm}^3$ poprzez dodanie $225,00 \text{ cm}^3$ wody. Uzyskany roztwór będzie miał stężenie $8,57\% \text{ (m/m)}$. Porcja zawierająca dokładnie $25,00 \text{ g}$ glukozy ma objętość około 278 cm^3 .

Komentarz merytoryczny:

W praktyce farmaceutycznej ważne jest nie tylko przygotowanie roztworu o określonym stężeniu molowym, ale również zrozumienie, jak zmienia się stężenie procentowe przy rozcieńczaniu oraz jak obliczyć wymagane objętości dla określonych dawek. W tym przykładzie pokazano, jak z roztworu o znanym stężeniu masowym przygotować bardziej rozcieńczony roztwór o określonym stężeniu molowym. Uwzględnienie gęstości roztworu umożliwia przeliczenia między masą a objętością, co jest szczególnie istotne w recepturze aptecznej i przygotowywaniu leków.

6.2. Zadania

Uwagi ogólne

Rozwiązując zadania należy pominąć wpływ siły jonowej, współczynników aktywności i ewentualnej hydrolizy, przyjmując, że H_2SO_4 zachowuje się jak mocny kwas dwuprotonowy (na obu etapach dysocjacji) oraz założyć proste sumowanie się objętości cieczy (pominąć zjawisko kontrakcji i efekty związane z różnicą gęstości). Chyba, że wyraźnie wskazano inaczej.

Tematyka zadań

- 6.1.–6.4. Sporządzanie roztworów o danym stężeniu procentowym i molowym.
- 6.5.–6.7. Stechiometria reakcji a stężenie roztworu.
- 6.8.–6.12. Przeliczanie stężeń procentowych i molowych.
- 6.13.–6.18. Mieszanie, rozcieńczanie i zatężanie roztworów.
- 6.19.–6.22. Krystalizacja substancji z roztworu o danym stężeniu.

- 6.1. Do 250,00 g roztworu siarczanu(VI) sodu o stężeniu 10,00% dodano 10,00 g stałego Na_2SO_4 . Oblicz stężenie procentowe tak otrzymanego roztworu.
- 6.2. W celu przygotowania 5,00% roztworu CuSO_4 rozpuszczono odpowiednią ilość $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w wodzie, otrzymując 250,00 g roztworu. Oblicz, ile gramów $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ należy użyć do sporządzenia tego roztworu.
- 6.3. Do sporządzenia płynu infuzyjnego do stosowania w leczeniu hipokaliemii w warunkach szpitalnych należy przygotować 400,00 cm^3 jałowego roztworu KNO_3 o stężeniu 0,50 mol/dm^3 . Ile gramów KNO_3 należy odważyć?
- 6.4. Ile gramów $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ należy odważyć, aby przygotować 250,00 cm^3 roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 0,20 mol/dm^3 ?
- 6.5. Ile cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 0,10 mol/dm^3 potrzeba do całkowitego zobojętnienia 25,00 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 0,20 mol/dm^3 ? Ile milimoli NaOH zostanie użyte do tego celu?

- 6.6.** Do zobojętnienia $40,00\text{ cm}^3$ roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $0,15\text{ mol/dm}^3$ użyto $30,00\text{ cm}^3$ roztworu wodorotlenku potasu. Oblicz, jakie stężenie molowe powinien mieć użyty roztwór KOH, aby reakcja przebiegła stechiometrycznie.
- 6.7.** Do całkowitego strącenia jonów Cl^- znajdujących się w $100,00\text{ cm}^3$ roztworu chlorku wapnia o stężeniu $0,25\text{ mol/dm}^3$, użyto roztworu azotanu(V) srebra(I). Oblicz, ile gramów azotanu(V) srebra(I) należy rozpuścić w $150,00\text{ cm}^3$ wody, aby uzyskać roztwór o stężeniu odpowiednim do przeprowadzenia tej reakcji.
- 6.8.** Oblicz stężenie molowe roztworu NaCl o gęstości $1,03\text{ g/cm}^3$, otrzymanego w wyniku rozpuszczenia $5,00\text{ g}$ tej soli w $100,00\text{ cm}^3$ wody.
- 6.9.** Przygotowano $300,00\text{ cm}^3$ roztworu Na_2SO_4 o stężeniu $0,50\text{ mol/dm}^3$. Gęstość otrzymanego roztworu wynosi $1,07\text{ g/cm}^3$. Oblicz stężenie procentowe siarczanu(VI) sodu w tym roztworze.
- 6.10.** W celu uzupełnienia u pacjenta niedoborów potasu przygotowano $250,00\text{ cm}^3$ roztworu chlorku potasu o stężeniu $10,00\%$ i gęstości $1,08\text{ g/cm}^3$. Oblicz stężenie molowe tego roztworu do infuzji.
- 6.11.** Do przygotowania $250,00\text{ cm}^3$ roztworu siarczanu(VI) magnezu użyto $10,50\text{ g}$ soli technicznej, która zawiera $5,00\%$ zanieczyszczeń nieaktywnych chemicznie. Gęstość uzyskanego roztworu wynosi $1,06\text{ g/cm}^3$. Oblicz:
- a) stężenie procentowe,
 - b) stężenie molowe,
- siarczanu(VI) magnezu w tym roztworze.
- 6.12.** Przygotowano roztwór soli Mohra rozpuszczając jej odważkę o masie $382,5\text{ mg}$ w wodzie i uzyskując ostatecznie $25,00\text{ cm}^3$ roztworu, którego gęstość była w przybliżeniu równa gęstości wody ($1,00\text{ g/cm}^3$). Do sporządzenia roztworu wykorzystano sól Mohra w postaci hydratu $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Oblicz dla poszczególnych jonów soli:
- a) stężenia molowe w mmol/dm^3 ,
 - b) stężenia procentowe,
 - c) ilość mg zawartą w $2,00\text{ cm}^3$ tak przygotowanego roztworu.

- 6.13.** Ile cm^3 wody należy dodać do $40,00 \text{ cm}^3$ roztworu H_2SO_4 o stężeniu $2,00 \text{ mol/dm}^3$, aby otrzymać roztwór o stężeniu $0,50 \text{ mol/dm}^3$?
- 6.14.** Zmieszano $60,00 \text{ g}$ $15,00\%$ roztworu KCl z $40,00 \text{ g}$ $5,00\%$ roztworu tej soli. Oblicz stężenie procentowe KCl w otrzymanym roztworze.
- 6.15.** Zmieszano $100,00 \text{ cm}^3$ $8,00\%$ roztworu NaCl o gęstości $1,07 \text{ g/cm}^3$ oraz $200,00 \text{ cm}^3$ $2,00\%$ roztworu tej soli o gęstości $1,01 \text{ g/cm}^3$. Oblicz stężenie procentowe NaCl w otrzymanym roztworze.
- 6.16.** Ile cm^3 wody trzeba odparować z $500,00 \text{ cm}^3$ $5,00\%$ roztworu KNO_3 o gęstości $1,03 \text{ g/cm}^3$, aby uzyskać roztwór o stężeniu $15,00\%$?
- 6.17.** Zmieszano 100 cm^3 roztworu NaNO_3 o stężeniu $1,00 \text{ mol/dm}^3$ i gęstości $1,05 \text{ g/cm}^3$ oraz 200 cm^3 roztworu NaNO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ i gęstości $1,01 \text{ g/cm}^3$. Oblicz stężenie procentowe NaNO_3 w otrzymanym roztworze.
- 6.18.** Do $250,00 \text{ g}$ roztworu siarczanu(VI) sodu o stężeniu $20,00\%$ dodano $150,00 \text{ g}$ roztworu tej soli o stężeniu $8,00\%$ oraz $50,00 \text{ g}$ stałego $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Oblicz stężenie procentowe Na_2SO_4 w powstałym roztworze.
- 6.19.** 200 g roztworu NaCl o stężeniu 30% ochłodzono do temperatury, w której rozpuszczalność NaCl wynosi 20 g w 100 g wody. Ile gramów NaCl może wykrystalizować?
- 6.20.** Z 500 g roztworu CuSO_4 o stężeniu 18% odparowano część wody, w wyniku czego masa roztworu zmalała do 350 g . Następnie roztwór ochłodzono do temperatury, w której rozpuszczalność CuSO_4 wynosi 40 g w 100 g wody. Czy wykrystalizuje CuSO_4 ? Jeśli tak, to ile gramów?
- 6.21.** Podczas przygotowywania leku recepturowego z wykorzystaniem gotowego roztworu KNO_3 okazało się, że ze 100 g tego roztworu o stężeniu 20% odparowała część wody i wykrystalizowała pewna ilość soli. Po oddzieleniu osadu masa roztworu wynosiła 70 g , a stężenie KNO_3 10% . Ile gramów substancji czynnej wykrystalizowało?

6.22. Ze 150,00 g roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 20,00% wykrystalizowano $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ poprzez ochłodzenie. Po oddzieleniu osadu masa roztworu wynosi 100,00 g, a stężenie MgSO_4 obniżyło się do 6,00%. Oblicz, ile gramów $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wykrystalizowało podczas tego procesu.

CZĘŚĆ II

REAKCJE W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

Dysocjacja i amfoteryczność

7.1. Dysocjacja elektrolityczna

Zgodnie z klasyfikacją dokonaną przez szwedzkiego chemika Svante Arrheniusa w II połowie XIX wieku, substancje chemiczne, pod względem ich zachowania po wprowadzeniu do rozpuszczalnika, można podzielić na dwie grupy: elektrolity i nieelektrolity, a substancje reagujące z rozpuszczalnikiem nie podlegają tej klasyfikacji.

Elektrolity definiowane są jako substancje, które w wodzie lub innych rozpuszczalnikach rozpadają się na jony, a więc ulegają **dysocjacji** elektrolitycznej i których roztwory wodne przewodzą prąd elektryczny, przy czym sporządzonego roztworu elektrolitu nie nazywa się elektrolitem – elektrolit to czysta, wyjściowa substancja.

W reakcjach dysocjacji elektrolitów uwzględnia się powszechnie przyjęte, niżej wymienione **konwencje zapisu**, zależne od typu związku chemicznego.

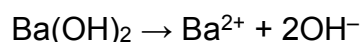
1. Zdecydowana większość **solí rozpuszczalnych** w wodzie zalicza się do elektrolitów mocnych, zatem zakłada się, że dysocjują one całkowicie (jedna strzałka) i bez wyróżniania etapów, niezależnie od typu stechiometrycznego. Przykładowo:



2. Zapis dysocjacji **solí trudno rozpuszczalnych** w wodzie jest podawany najczęściej w postaci równowagi osad-roztwór. Przykładowo:

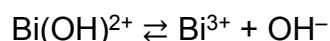
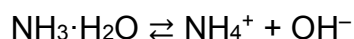


3. **Mocne zasady** dysocjują całkowicie (jedna strzałka) i bez wyróżniania etapów, niezależnie od typu stechiometrycznego. Przykładowo:

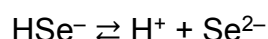
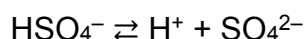
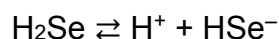
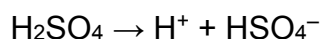
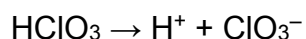


Do mocnych zasad zaliczane są wodorotlenki metali 1 i 2 grupy układu okresowego, z wyłączeniem wodorotlenku berylu, który jest słabą zasadą, a także z wyłączeniem wodorotlenku magnezu, który jest zasadą średniej mocy.

4. **Słabe zasady**, do których zaliczane są pozostałe wodorotlenki (niewymienione wyżej; wszystkie są trudno rozpuszczalne w wodzie), ale także amoniak i jego pochodne (aminy), dysocjują niecałkowicie. W ich roztworach ustala się stan równowagi, co odzwierciedlają strzałki w obie strony, a ponadto można wyróżnić etapy. Przykładowo:



5. Zapis dysocjacji **kwasów** zawsze można podawać z wyróżnieniem etapów. Jeśli na danym etapie dysocjacji kwas jest mocny, przyjmuje się zapis jednej strzałki, mimo że dysocjacja nie musi być wówczas całkowita (więcej szczegółów na ten temat w dalszej części rozdziału). W pozostałych przypadkach, czyli dla kwasów słabych oraz średniej mocy, zapisuje się strzałki w obie strony. Przykładowo:



To, czy na danym etapie dysocjacji kwas zachowuje się jak elektrolit mocny, czy jak elektrolit słaby lub średniej mocy, można wywnioskować na podstawie wartości stałej lub stopnia dysocjacji.

7.2. Stopień i stała dysocjacji

Stopień dysocjacji (α) definiowany jest jako stosunek liczby (lub moli) cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej liczby (lub moli) cząsteczek wprowadzonych do roztworu. Odnosząc się do stężeń można wyrazić go wzorem:

$$\alpha = \frac{C_z}{C_0}$$

gdzie:

C_z – stężenie molowe cząsteczek zdysocjowanych,

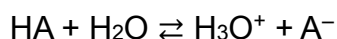
C_0 – stężenie molowe cząsteczek wprowadzonych (użytych).

Stopień dysocjacji można wyrazić w ułamkach, wówczas przyjmuje wartości z zakresu od 0 do 1 (np. $\alpha = 0,42$), bądź też w procentach (np. $\alpha = 42\%$). Wartość α jest zależna od rodzaju rozpuszczalnika, stężenia substancji rozpuszczonej, obecności innych elektrolitów w roztworze i temperatury. Na podstawie wartości stopnia dysocjacji elektrolity są klasyfikowane jako:

- mocne, gdy $\alpha \geq 0,3$ (m.in. HCl),
- średniej mocy, gdy $0,05 < \alpha < 0,3$ (m.in. H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_3AsO_4),
- słabe, gdy $\alpha \leq 0,05$ (m.in. CH_3COOH).

Dla kwasów wieloprotonowych bierze się pod uwagę wartość α pierwszego etapu dysocjacji, gdyż w każdym przypadku jest on dominujący. Stopień dysocjacji elektrolitów wzrasta wraz z rozcieńczeniem roztworu. Im więcej cząsteczek ulega rozpadowi na jony, tym mocniejszy jest elektrolit. Ponieważ jednak wartość α jest silnie zależna od stężenia, do porównywania mocy elektrolitów częściej korzysta się ze stałej dysocjacji.

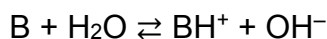
Stała dysocjacji (K), odnosząca się do równowagi reakcji dysocjacji, jest definiowana jako stosunek iloczynu stężeń jonów, na które rozpadł się dany elektrolit do stężenia pozostałych cząsteczek niezdisocjowanych. Zgodnie z prawem działania mas, stała odnosi się do reakcji odwracalnych, gdyż część jonów w warunkach reakcji łączy się ponownie w cząsteczki niezdisocjowane. Wartość K jest zależna od temperatury i najczęściej rośnie wraz z jej wzrostem. Reakcję dysocjacji kwasów (HA) wg Brønsteda można zapisać w sposób ogólny jako:



W stanie równowagi liczba cząsteczek HA rozpadających się na jony w jednostce czasu jest równa liczbie cząsteczek niezdisocjowanych HA powstających w wyniku ponownego łączenia się jonów. Stan równowagi reakcji dysocjacji kwasów określa stała dysocjacji K_a (indeks a od łac. *acidum* lub ang. *acid*):

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Z kolei dysocjację słabych zasad (B) można przedstawić następującym zapisem:



Wówczas stan równowagi dysocjacji słabych zasad określa stała dysocjacji K_b (indeks _b od łac. *basis* lub ang. *base*):

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

Parametrem często stosowanym do definiowania mocy elektrolitu jest też wartość **pK** (dla kwasów oznaczana jako pK_a , dla zasad jako pK_b), czyli ujemny logarytm dziesiętny ze stałej dysocjacji. Podobnie jak w przypadku stopnia dysocjacji, również na podstawie stałej dysocjacji (lub pK) można porównywać moc elektrolitów. Stała ma tę przewagę nad stopniem dysocjacji, że nie zależy od stężenia elektrolitu, więc jest parametrem bardziej uniwersalnym. Jeśli:

- $K > 1$ (lub $pK < 0$), elektrolit jest mocny,
- $10^{-4} < K \leq 1$ (lub $0 \leq pK < 4$), elektrolit ma średnią moc,
- $K \leq 10^{-4}$ (lub $pK \geq 4$), elektrolit jest słaby.

Należy zauważyć, że aby możliwe było podanie wartości K , w roztworze musi występować pewna ilość cząsteczek niezdysocjowanych, tak by mianownik nie był równy 0. Podanie wartości K jest możliwe nie tylko dla elektrolitów słabych lub średniej mocy, ale także dla niektórych elektrolitów klasyfikowanych jako mocne, jeśli w ich roztworach mimo wszystko występują cząsteczki niezdysocjowane:

a) przypadek NaCl:

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (mocny elektrolit – strzałka w jedną stronę, brak cząsteczek niezdysocjowanych ze względu na wiązanie typowo jonowe między Na i Cl)

$$K_{NaCl} = \frac{[Na^+][Cl^-]}{0} \Rightarrow \text{wartości nie można podać}$$

b) przypadek HCl:

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (mocny elektrolit – strzałka w jedną stronę, ale występują cząsteczki niezdysocjowane ze względu na wiązanie kowalencyjne między H i Cl)

$$K_{HCl} = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]} = 10^7$$

Zależność między stopniem dysocjacji a stałą dysocjacji łączy prawo rozcieńczeń Ostwalda, które pozwala obliczyć te wielkości dla elektrolitu o znanym stężeniu (C_0). Załóżmy, że słaby elektrolit AB dysocjuje według reakcji:



Wówczas stężenia molowe jonów A^+ i B^- są sobie równe i jednocześnie są równe stężeniu zdysocjowanych cząsteczek AB: $[A^+] = [B^-] = C_z$. Na podstawie przekształcenia wzoru wyrażającego stopień dysocjacji wiemy, że $C_z = \alpha \cdot C_0$. Z kolei równowagowe stężenie molowe niezdisocjowanych cząsteczek $[AB]$ będzie równe różnicy $C_0 - C_z$. Możemy zapisać wyrażenie stałej dysocjacji związku AB i podstawić omówione zależności:

$$K_{AB} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{(\alpha \cdot C_0)(\alpha \cdot C_0)}{C_0 - (\alpha \cdot C_0)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0^2}{C_0 \cdot (1 - \alpha)}$$

Po skróceniu wartości C_0 w liczniku i mianowniku otrzymujemy ostateczną postać równania wyrażającego **prawo rozcieńczeń Ostwalda**:

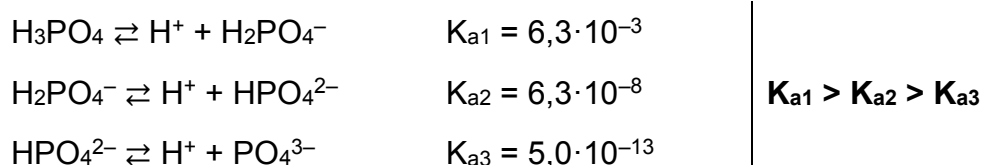
$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}$$

Dla elektrolitów odpowiednio słabych powyższe wyrażenie można podać w formie uproszczonej:

$$K = \alpha^2 \cdot C_0$$

Zakłada się, że wzór uproszczony stosuje się, jeśli $\alpha \leq 0,05$ ($\alpha \leq 5\%$), gdyż wówczas wartość $1 - \alpha \approx 1$. Jeśli wartość α nie jest znana, wówczas wzór uproszczony można stosować jeśli $\frac{C_0}{K} \geq 400$.

W przypadku dysocjacji stopniowej kwasów i zasad dla każdego etapu istnieje odmienna od pozostałych, charakterystyczna wartość stałej, ale też stopnia dysocjacji. Ich wartości liczbowe maleją wraz z kolejnymi etapami. Przyczyną jest fakt, iż produkty danego etapu (H^+ lub OH^-) wpływają na położenie stanu równowagi kolejnego etapu zgodnie z regułą przekory, czyli dysocjacja jest utrudniona. Przykładowo:



W związku z powyższym, **do porównywania mocy kwasów i zasad wykorzystuje się wartość stałej** (lub stopnia) **dysocjacji pierwszego etapu**.

7.3. Aktywność jonów

Stężenia molowe poszczególnych jonów w roztworze elektrolitu mocnego w typowych rozważaniach są równe stężeniu molowemu substancji rozpuszczonej pomnożonemu przez liczbę moli jonów danego rodzaju, powstających w wyniku dysocjacji. Jest to założenie teoretyczne, nie biorące pod uwagę tego, że ruchy jonów w roztworach mogą być ograniczone. Jony mają nieograniczoną ruchliwość i zachowują się niezależnie od siebie jedynie w bardzo rozcieńczonych roztworach (np. rzędu $0,00001 \text{ mol/dm}^3$). W pozostałych przypadkach kationy i aniony oddziałują elektrostatycznie ze sobą wzajemnie tworząc skupiska, w których jony o danym ładunku są otoczone chmurą jonów o przeciwnym ładunku. W ten sposób ich ruchliwość i niezależne zachowanie stają się ograniczone. Wpływa to w istotny sposób choćby na stan równowagi i szybkość reakcji, ale także spowalnia przemieszczanie się w polu elektrycznym. Dlatego pojęcie „stężenie jonów”, gdy konieczne są dokładne obliczenia nie jest wystarczająco precyzyjne. Zjawiska, które zachodzą w wielu roztworach sugerują bowiem, że stężenie jest w praktyce mniejsze niż w założeniu teoretycznym. Wprowadzono zatem pojęcie **aktywności jonów**, określanej także mianem tzw. stężenia efektywnego:

$$a_x = f_x \cdot C_x$$

gdzie:

a_x – aktywność jonu x (stężenie efektywne),

f_x – współczynnik aktywności jonu x,

C_x – stężenie molowe jonu x.

W większości przypadków współczynnik aktywności f_x jest mniejszy od 1, a dla roztworów stężonych, gdzie ruchliwość jonów jest mała, może być nawet bliski 0. W miarę rozcieńczania roztworu dąży on do jedności, aż ostatecznie dla roztworów bardzo rozcieńczonych, gdzie ruchliwość jonów jest nieograniczona $a_x = C_x$, zatem efektywne stężenie jest równe teoretycznemu. W pozostałych przypadkach efektywne stężenie jonów w roztworze jest mniejsze od teoretycznego.

Współczynnik aktywności f_x jest zależny od ładunku jonu, oznaczanego jako z_x oraz od **siły jonowej** roztworu, oznaczanej wielką literą I . Siła jonowa jest liczbową miarą oddziaływań elektrostatycznych występujących w roztworze i może być wyznaczana ze wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \sum_x C_x \cdot z_x^2$$

Aby wyznaczyć współczynnik aktywności f_x konieczne jest skorzystanie z prawa Debye'a-Hückla, które w swojej ogólnej postaci wyrażane jest dość skomplikowanym wzorem. Prawo to ma jednak kilka uproszczeń, spośród których najbardziej powszechne jest założenie, że dla roztworów, których siła jonowa $I \leq 0,01$ i jednocześnie zawierających jony co najwyżej dwuwartościowe, obliczając **współczynnik aktywności f_x** jonu o ładunku z_x można korzystać ze wzoru:

$$-\log(f_x) = 0,5 \cdot z_x^2 \cdot \sqrt{I}$$

W powyższym wzorze wartość 0,5 to odpowiednia stała, która przyjmuje taką wartość dla roztworu wodnego o temperaturze 25 °C.

Rozważmy przykład, w którym należy obliczyć aktywności jonów (ich stężenia efektywne) w roztworze BaCl_2 o stężeniu 0,003 mol/dm³. Wówczas wiadomo, że:

stężenia teoretyczne:	$C_{\text{Ba}^{2+}} = 0,003 \text{ mol/dm}^3$	$C_{\text{Cl}^-} = 0,006 \text{ mol/dm}^3$
stężenia efektywne:	$a_{\text{Ba}^{2+}} = ?$	$a_{\text{Cl}^-} = ?$
współczynniki aktywności:	$f_{\text{Ba}^{2+}} = ?$	$f_{\text{Cl}^-} = ?$
ładunki jonów:	$z_{\text{Ba}^{2+}} = 2$	$z_{\text{Cl}^-} = 1$

Dla ładunków jonów nie bierze się pod uwagę ich rodzaju (dodatni, ujemny), a jedynie wartość bezwzględną (wartościowość). W celu obliczenia stężeń efektywnych należy zacząć od obliczenia siły jonowej roztworu:

$$I = \frac{1}{2} [C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot (z_{\text{Ba}^{2+}})^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot (z_{\text{Cl}^-})^2] = \frac{1}{2} (0,003 \cdot 2^2 + 0,006 \cdot 1^2) = 0,009 \text{ mol/dm}^3$$

W związku z tym, że $I < 0,01$ możliwe jest skorzystanie z uproszczonego wzoru na obliczanie współczynników aktywności, jak wspomniano powyżej. Zatem współczynniki aktywności jonów Ba^{2+} i Cl^- w omawianym roztworze wynoszą:

$$-\log(f_{\text{Ba}^{2+}}) = 0,5 \cdot (z_{\text{Ba}^{2+}})^2 \cdot \sqrt{I} = 0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,009} = 0,1897$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,1897} = 0,646$$

$$-\log(f_{\text{Cl}^-}) = 0,5 \cdot (z_{\text{Cl}^-})^2 \cdot \sqrt{I} = 0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,009} = 0,0474$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,0474} = 0,897$$

Znając współczynniki aktywności możemy obliczyć efektywne stężenia obu rodzajów jonów:

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C_{\text{Ba}^{2+}} = 0,646 \cdot 0,003 \text{ mol/dm}^3 = 0,00194 \text{ mol/dm}^3$$

$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 0,897 \cdot 0,006 \text{ mol/dm}^3 = 0,00538 \text{ mol/dm}^3$$

W zestawieniu stężeń teoretycznych i efektywnych, zwłaszcza w przypadku Ba^{2+} można zauważyć wyraźne różnice:

$$\text{stężenia teoretyczne: } C_{\text{Ba}^{2+}} = 0,003 \text{ mol/dm}^3 \quad C_{\text{Cl}^-} = 0,006 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{stężenia efektywne: } a_{\text{Ba}^{2+}} = 0,00194 \text{ mol/dm}^3 \quad a_{\text{Cl}^-} = 0,00538 \text{ mol/dm}^3$$

Na tej podstawie widać, że chcąc przeprowadzać dokładne obliczenia dotyczące równowag jonowych w roztworach, należy uwzględniać dodatkowe parametry, a sama znajomość stężenia sporządzonego roztworu jest niewystarczająca, gdyż wówczas znane są tylko teoretyczne stężenia jonów. Sytuacja jest jeszcze bardziej złożona w przypadku roztworów o wyższych stężeniach. I tak, gdyby w powyższym przykładzie roztwór BaCl_2 miał nieco wyższe stężenie, wartość jego siły jonowej przekroczyłaby 0,01, co wprowadza dodatkowe komplikacje obliczeniowe. Do pewnego momentu można wówczas stosować rozszerzony wzór opisujący prawo Debye'a-Hückla:

$$-\log(f_x) = \frac{A \cdot z_x^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

W powyższym wzorze wartość A jest stałą zależną od rozpuszczalnika i temperatury, jak wspomniano wyżej, dla roztworu wodnego o temperaturze 25 °C wynosi ona w przybliżeniu 0,5. Wzór ten mimo wszystko ma swoje ograniczenia stosowalności. Będzie dawał odpowiednio dokładne wyniki tylko w przypadkach gdy: $I \leq 0,05$ dla jonów jednowartościowych, $I \leq 0,014$ dla jonów dwuwartościowych oraz $I \leq 0,005$ dla jonów trójwartościowych. W pozostałych przypadkach dokładne obliczenia wymagają stosowania ogólnej postaci wzoru, która jest znacznie bardziej złożona i nie zostanie tu omówiona.

7.4. Budowa i właściwości elektrolitów i nieelektrolitów

Ze względu na rodzaj wiązań występujących w cząsteczkach wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje elektrolitów: **jonowe** oraz **kowalencyjne**. Elektrolity o budowie typowo jonowej po rozpuszczeniu w wodzie dysocjują całkowicie, w związku z tym w zapisie dysocjacji nie uwzględnia się etapów. Z kolei elektrolity posiadające wiązania kowalencyjne często dysocjują w roztworze częściowo (im więcej cząsteczek zdysocjuje, tym elektrolit jest mocniejszy), więc w zapisie dysocjacji można uwzględniać etapy.

Związki tworzące w stanie stałym jonową sieć krystaliczną, w roztworach wodnych są całkowicie zdysocjowane. Aby proces dysocjacji mógł zajść, a substancja stała mogła ulec rozpuszczeniu w danym rozpuszczalniku, energia oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczanej a cząsteczkami rozpuszczalnika musi być większa niż energia oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji znajdującej się w stanie stałym. Substancje o budowie jonowej rozpuszczają się dobrze w rozpuszczalnikach polarnych. W wyniku oddziaływań cząsteczek rozpuszczalnika polarnego następuje osłabienie sił elektrostatycznych występujących pomiędzy poszczególnymi jonami i zniszczenie struktury krystalicznej związku. Dipole rozpuszczalnika w kontakcie z jonami ustawiają się w ściśle określony sposób: biegunem ujemnym w stronę kationu, natomiast biegunem dodatnim w stronę anionu. Jon zostaje więc otoczony cząsteczkami rozpuszczalnika i takie zjawisko określa się mianem **solwatacji**, a dokładniej, w przypadku, gdy rozpuszczalnikiem jest woda, **hydratacji**. Solwatowane jony w roztworze uzyskują swobodę ruchu, dzięki czemu każdy z nich zachowuje się jak niezależne indywiduum. W praktyce umożliwia to choćby wykonywanie analiz chemicznych w roztworach elektrolitów. Przykładowo, aniony chlorkowe pozwalają uzyskać charakterystyczny osad z jonem srebrowym pochodzącym z AgNO_3 bez względu na to, jaki kation towarzyszy im w roztworze. Z kolei chlor pochodzący od nieelektrolitów, np. chloroformu (CHCl_3), nie pozwoli uzyskać osadu z jonami srebra ze względu na brak jonów chlorkowych w roztworze (brak dysocjacji).

Drugą grupę elektrolitów stanowią cząsteczki, w których występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane. W tym przypadku jony w roztworze tworzą się na skutek oddziaływania cząsteczek danej substancji z rozpuszczalnikiem, przy jednoczesnym ustaleniu stanu równowagi pomiędzy jonami a cząsteczkami niezdisocjowanymi.

W zależności od wartości stopnia dysocjacji w tej grupie wyróżniamy zarówno elektrolity mocne (m.in. H_2SO_4 , HNO_3), jak i słabe (m.in. HCN , NH_3). Występuje tu także zjawisko solwatacji (hydratacji), przy czym dotyczy ono zarówno jonów, jak i cząsteczek niezdysocjowanych zachowujących się jak dipole.

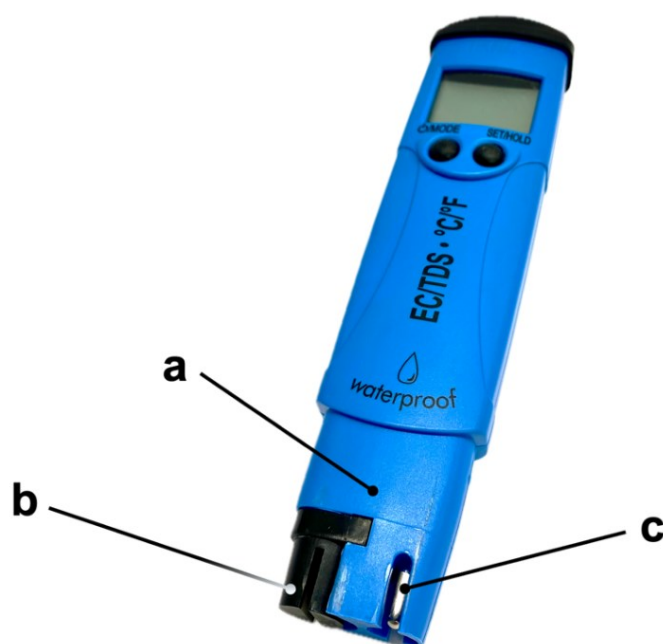
Roztwory wszystkich elektrolitów charakteryzują się zdolnością do obniżenia ciśnienia pary nasyconej i temperatury krzepnięcia oraz podwyższenia ciśnienia osmotycznego i temperatury wrzenia (w odniesieniu do czystego rozpuszczalnika). Efekty te są tym silniejsze, im więcej jonów generuje jeden mol elektrolitu.

Nieelektrolity to substancje niemające zdolności do dysocjacji, zatem także nieprzewodzące prądu elektrycznego (brak jonów). Należą do nich głównie związki organiczne, np. glukoza i inne cukry, gliceryna, mocznik, większość rozpuszczalników organicznych (alkohole, aceton, benzen, toluen, chloroform, czterochlorek węgla). Podobnie jak w przypadku elektrolitów, sporządzonego roztworu nieelektrolitu nie nazywa się nieelektrolitem, gdyż nieelektrolit to czysta, wyjściowa substancja.

7.5. Przewodnictwo właściwe roztworów elektrolitów

Roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny dzięki obecności naładowanych elektrycznie jonów. Przewodnictwo właściwe elektrolitów w postaci ciał stałych jest jednak o kilka rzędów niższe niż przewodnictwo właściwe metali. Przyczyną tej różnicy jest mniejsza ruchliwość jonów elektrolitu w porównaniu do ruchliwości swobodnych elektronów wiązania metalicznego, stanowiących nośnik prądu.

Przewodnictwo zmienia się w zależności od tego czy w roztworze znajduje się mocny elektrolit zawierający dużą liczbę jonów, czy też elektrolit słaby, zawierający małą liczbę jonów. **Im elektrolit jest mocniejszy, tym przewodnictwo jego roztworu również będzie większe**, przy czym porównując moc elektrolitów należy badać roztwory o jednakowych stężeniach, gdyż stężenie wpływa na dysocjację, a tym samym na przewodnictwo. W wysokich stężeniach maleje ruchliwość jonów, zatem przewodnictwo obniża się i dotyczy to zarówno związków jonowych, jak i kowalencyjnych. Na podstawie pomiarów przewodnictwa można również obliczyć stopień dysocjacji elektrolitu.



Rys. 6.1. Konduktometr w wersji kompaktowej (elektrody wbudowane w urządzenie): a – część umieszczana w roztworze badanym, b – elektrody równoległe (obudowane czarnym tworzywem), c – czujnik temperatury.

Farmakopea Polska (FP) definiuje **przewodnictwo roztworu** (κ , kappa), inaczej nazywane **konduktywnością**, jako odwrotność oporu właściwego, gdzie opór właściwy to iloraz natężenia pola elektrycznego i gęstości prądu. Jednostką przewodnictwa wg układu SI jest simens na metr ($S \cdot m^{-1}$). W praktyce jednak, zgodnie z FP przewodnictwo wyrażane jest w $S \cdot cm^{-1}$ (lub $\mu S \cdot m^{-1}$), a czasami korzysta się z samego S lub μS . FP ponadto opisuje przyrządy i procedury operacyjne służące do pomiarów przewodnictwa $> 10 \mu S \cdot m^{-1}$. Układy takie składają się najczęściej z naczynka konduktometrycznego zawierającego dwie równoległe elektrody platynowe pokryte czernią platynową, osłonięte przez rurkę szklaną, które mają kontakt z analizowanym roztworem oraz z **konduktometru**, czyli elektronicznego miernika przewodnictwa. Pomiary konduktometryczne należy wykonywać w stałej temperaturze, ponieważ jej wzrost nawet o $1^{\circ}C$ powoduje wzrost wartości przewodnictwa o około 2%. Konduktometry są najczęściej wyposażone w czujnik temperatury wraz z urządzeniem kompensującym ją. Na Rys. 6.1 przedstawiono konduktometr w tzw. wersji kompaktowej, posiadający zarówno elektrody mierzące przewodnictwo, jak i czujnik temperatury w jednej obudowie.

7.6. Wypieranie słabszych elektrolitów

Popularna w chemii zasada wypierania słabszych elektrolitów przez mocniejsze opiera się na regule przekory. Odnosząc się do dwóch głównych przypadków, tj. wypierania kwasów i zasad, zależności są następujące:

- a) nadmiar jonów H^+ pochodzących z dysocjacji dodawanego do roztworu mocnego kwasu cofa dysocjację słabszego kwasu, a także powoduje wyparcie go z soli. Przykładowo dla słabego kwasu HF zależności wyglądają następująco:

Roztwór HF	Dodanie mocnego kwasu do roztworu HF (nadmiar H^+ – reguła przekory)	Dodanie mocnego kwasu do roztworu NaF
$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$NaF + HCl \rightarrow NaCl + HF$ jonowo: $F^- + H^+ \rightarrow HF$

- b) nadmiar jonów OH^- pochodzących z dysocjacji dodawanej do roztworu mocnej zasady cofa dysocjację słabszej zasady, a także powoduje wyparcie jej z soli. Przykładowo dla słabej zasady $Cd(OH)_2$ (związek trudno rozpuszczalny) zależności wyglądają następująco:

Nasycony roztwór nad osadem $Cd(OH)_2$	Dodanie mocnej zasady do nasyconego roztworu $Cd(OH)_2$ (nadmiar OH^- – reg. przekory)	Dodanie mocnej zasady do roztworu $CdCl_2$
$Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$	$Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$	$CdCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ jonowo: $Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow$

Reakcjom wypierania mogą towarzyszyć dodatkowe efekty, wynikające z właściwości chemicznych wypieranych kwasów lub zasad. Najważniejsze rodzaje efektów z przykładami wypunktowano poniżej.

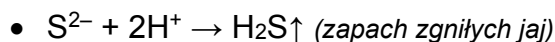
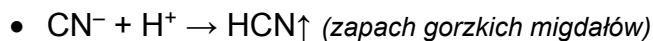
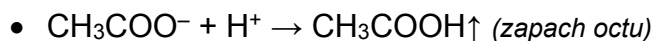
- 1) Efekty towarzyszące reakcjom wypierania **kwasów** z roztworów soli:

- a) wypieranie bezobjawowe (powstające kwasy są trwałe i rozpuszczalne w wodzie):

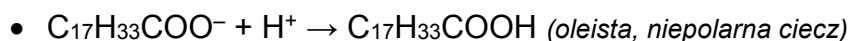
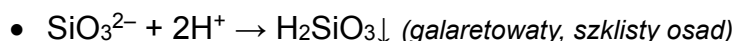
- $AsO_3^{3-} + 3H^+ \rightarrow H_3AsO_3$
- $HPO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_3PO_4$
- $C_2O_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2C_2O_4$

b) wypieranie klasyczne z objawem towarzyszącym:

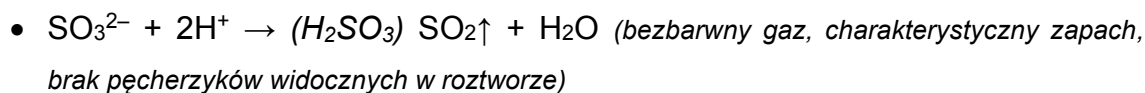
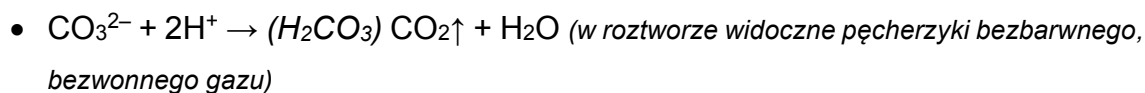
– powstawanie produktu lotnego:



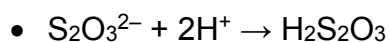
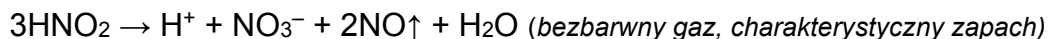
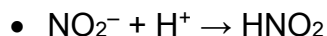
– powstawanie produktu trudno rozpuszczalnego w wodzie:



c) wypieranie z rozkładem prostym:



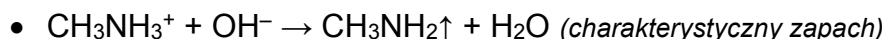
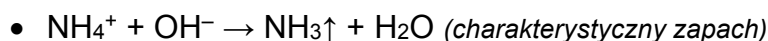
d) wypieranie z rozkładem złożonym (typu redoks):



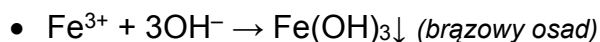
2) Efekty towarzyszące reakcjom wypierania **zasad** z roztworów soli:

a) wypieranie klasyczne z objawem towarzyszącym:

– powstawanie produktu lotnego:



– powstawanie produktu trudno rozpuszczalnego w wodzie:



- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$ (*jasnozielony osad*)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (*oleista ciecz*)

b) wypieranie z rozkładem:

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ (*niebieski osad*)

Rozkład samorzutny powolny: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (*czarny osad*)

- $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH}\downarrow$ (*białawy osad, może być niezauważalny*)

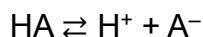
Rozkład samorzutny bardzo szybki: $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (*brunatny osad*)

- $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (*żółty osad*)

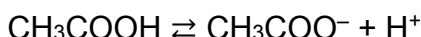
Od razu powstaje tlenek. Wyizolowanie wodorotlenku nie jest możliwe.

7.7. Teorie kwasów i zasad

Najbardziej klasyczna teoria kwasów i zasad pochodzi z 1887 roku i jest znana jako teoria dysocjacji elektrolitycznej **Arrheniusa**. Za jej odkrycie szwedzki chemik otrzymał w 1903 roku Nagrodę Nobla. Zgodnie z tą teorią **kwas** to każda substancja, która dostarcza do roztworu kationy wodoru, zgodnie z zapisem:



Przy czym wg tej teorii odłączeniu od cząsteczki w postaci jonu H^+ może ulec wyłącznie atom wodoru połączony z silnie elektroujemnym atomem:

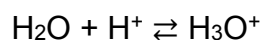


Zasada w teorii Arrheniusa, to każda substancja, która dostarcza do roztworu aniony wodorotlenkowe zgodnie z zapisem:



Teoria Arrheniusa przez długie lata była podstawową teorią kwasów i zasad, jednak okazała się niewystarczająca do wyjaśnienia takich zjawisk chemicznych, jak rola wody w procesie dysocjacji, czy istnienie związków chemicznych które pomimo, że nie zawierają kationu wodorowego, zachowują się w wodzie jak kwasy oraz związków niezawierających anionu wodorotlenkowego, które zachowują się w wodzie jak zasady. Ponieważ teoria ta odnosiła się jedynie do roztworów wodnych, nie

wyjaśniała też zmian charakteru określonych związków chemicznych pod wpływem innych rozpuszczalników. Nie uwzględniała również, że wolny proton chętnie reaguje z wodą:

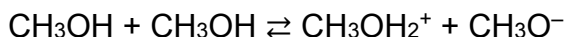
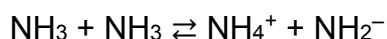
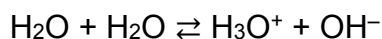


Według teorii Arrheniusa sól jest produktem reakcji kwasu z zasadą, a więc cząsteczką obojętną chemicznie. Istnieją jednak sole, które wykazują w roztworach wodnych charakter kwasowy (np. NaHSO_4) lub też zasadowy (np. Na_2CO_3), co zostało omówione szerzej w rozdziale dotyczącym hydrolizy.

W 1923 roku niezależnie od siebie **Brønsted i Lowry** ogłosili teorię kwasów i zasad zwaną teorią protonową. Umożliwiła ona pełniejszą interpretację zjawisk zachodzących zarówno w roztworach wodnych, jak i w innych rozpuszczalnikach, stąd jest ona obecnie bardzo popularną, powszechnie funkcjonującą i niezwykle ważną teorią, w której:

- **kwas** to każde indywiduum (cząsteczka lub jon) zdolne do oddania protonu (protonodawca),
- **zasada** to każde indywiduum (cząsteczka lub jon) zdolne do przyłączenia protonu (protonobiorca).

Gdy kwas oddaje proton, ulega przekształceniu w sprzężoną z nim zasadę. Analogicznie, gdy zasada przyjmuje proton, przekształca się w sprzężony z nią kwas. Zgodnie z tą teorią woda to związek chemiczny, który w zależności od warunków, może pełnić rolę akceptora bądź donora protonu. Tego typu indywidua nazywane są **amfiprotycznymi**. Najlepiej pokazują to tzw. reakcje autodysocjacji (dwie ostatnie zachodzą tylko w warunkach bezwodnych):



Zapis reakcji w teorii Brønsteda-Lowry'ego należy podawać z uwzględnieniem odwracalności (strzałki w obie strony). Ponadto w jednej reakcji często uwzględnia się przekazanie tylko jednego protonu, co wiąże się zapisem etapowym dla indywiduów posiadających kilka protonów.

Istnieje ważna zależność matematyczna dotycząca stałych dysocjacji sprzężonych par kwas-zasada Brønsteda-Lowry'ego:

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$

lub inaczej:

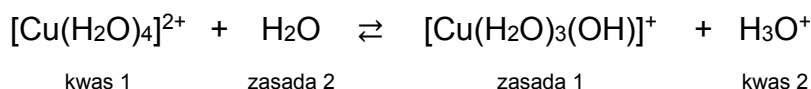
$$pK_a + pK_b = 14$$

Przykładowo, dla sprzężonej pary HCN (kwas) i CN⁻ (zasada):

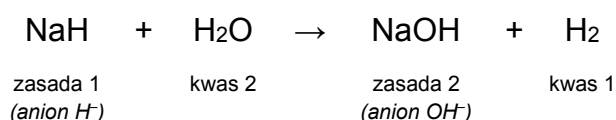
dysocjacja kwasu: $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$K_a = 10^{-10}$	$pK_a = 10$
dysocjacja (a właściwie hydroliza) zasady: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$	$K_b = 10^{-4}$	$pK_b = 4$

Poza typowymi przykładami kwasów i zasad, wg teorii Brønsteda-Lowry'ego można interpretować także reakcje:

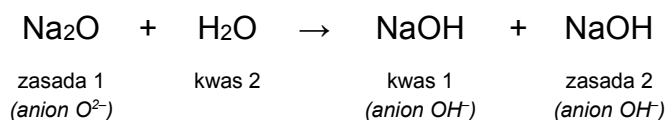
- hydrolizy akwakationów, w których cząsteczki wody związane z kationem metalu przekazują swoje protony wolnym cząsteczkom wody:



- wodorków metali z wodą (reakcje praktycznie nieodwracalne), gdzie reakcji z wodą ulegają aniony wodorkowe, zabierając jej protony, a wskutek połączenia H⁻ i H⁺ wydziela się wodór:



- tlenków metali z wodą (reakcje praktycznie nieodwracalne), gdzie reakcji z wodą ulegają aniony tlenkowe, zabierając jej protony, a wskutek połączenia O²⁻ i H⁺ powstają aniony OH⁻, które nietypowo muszą pełnić funkcję kwasu Brønsteda:



Znanych jest także kilka innych teorii kwasowo-zasadowych, do których zaliczyć można choćby teorię Lewisa (elektronową), Usanowicza, czy Pearsona (twardych i miękkich kwasów i zasad). Więcej informacji na ich temat można znaleźć w literaturze wymienionej na końcu skryptu (patrz pozycje [7], [8], [11]).

7.8. Znaczenie dysocjacji w farmacji

Równowaga kwasowo-zasadowa, stopień jonizacji oraz charakter hydrofilowo-hydrofobowy wraz z innymi czynnikami fizykochemicznymi jak np. pH środowiska, mają decydujący wpływ na dostępność farmaceutyczną i dystrybucję leków w organizmie.

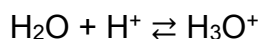
Większość leków stanowią związki o charakterze słabych kwasów bądź słabych zasad, które są trudno rozpuszczalne w wodzie. Szybkość dyfuzji przez błony biologiczne związków o charakterze słabego kwasu lub słabej zasady jest proporcjonalna do stężenia niezdysocjowanej formy substancji obecnej po obu stronach błony. Ponieważ wartość stopnia dysocjacji substancji leczniczej zależy od wartości pK_a leku i pH środowiska, w przypadku słabych kwasów wartości pH niższe niż pK_a będą sprzyjały występowaniu w przewodzie formy niezdysocjowanej (lipofilnej), która łatwiej przenika przez błony biologiczne niż zjonizowana, a więc jest łatwiej wchłaniana. W przypadku słabych zasad tworzeniu się w przewodzie formy niezdysocjowanej będzie sprzyjać pH wyższe niż pK_a , przy czym dla zasad wartość ta odnosi się do wartości pK_a sprzężonego z nią kwasu, zgodnie z teorią Brønsteda-Lowry'ego.

Wchłanianie w pełni zjonizowanych złożonych substancji organicznych (np. czwartorzędowych soli amoniowych) następuje powoli i w bardzo ograniczonym stopniu. Lecz to właśnie zjonizowana forma zapewnia substancji leczniczej rozpuszczalność w środowisku wodnym i decyduje o oddziaływaniu z receptorami, które są pierwotnym miejscem działania leków, obok kanałów jonowych, enzymów i transporterów. Powstanie kompleksu substancja lecznicza-farmakoreceptor jest determinowane występowaniem powinowactwa substancji leczniczej do receptora, a charakterystycznym parametrem określającym tę wielkość jest stała powinowactwa (K_A). Jest ona odwrotnie proporcjonalna do stałej dysocjacji (K_D). Szczegółowa wiedza na temat właściwości kwasowo-zasadowych substancji leczniczych umożliwia modyfikowanie rozpuszczalności oraz stopnia wchłaniania leków w danych warunkach i w zależności od drogi podania, choćby poprzez zmianę pH otoczenia leku czy też modyfikacje cząsteczek substancji polegające na wprowadzeniu dodatkowych grup funkcyjnych.

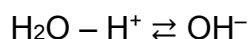
7.9. Amfoteryczność

Zgodnie z teorią Brønsteda-Lowry'ego, właściwości amfoteryczne mają substancje, które w zależności od warunków mogą w roztworze przyłączać lub oddawać protony. Upraszczając, można stwierdzić, że związki amfoteryczne (inaczej amfolityczne) to takie, które w reakcjach z mocniejszymi kwasami przejawiają charakter zasadowy, a w reakcjach z mocniejszymi zasadami przejawiają charakter kwasowy.

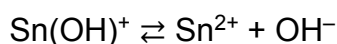
Najprostszym i najbardziej powszechnym przykładem związku amfoterycznego jest cząsteczka wody. Gdy przyjmuje ona proton na zasadzie tworzenia wiązania koordynacyjnego, tworzy się najprostszy jon oksoniowy, czyli kation hydroniowy (hydronowy), zgodnie z reakcją:



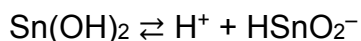
Natomiast gdy cząsteczka wody traci proton, tworzy się anion wodorotlenkowy:



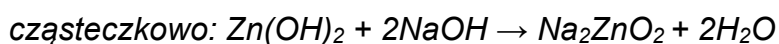
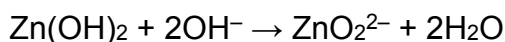
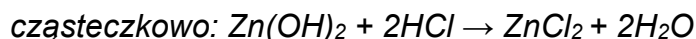
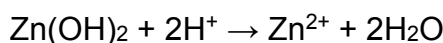
Właściwości amfoteryczne posiadają niektóre tlenki i wodorotlenki zawierające jony metali grup głównych i przejściowych takie jak między innymi: **Pb²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Sn²⁺ i Sn⁴⁺, Sb³⁺ i Sb⁵⁺**. Tlenki i wodorotlenki wszystkich wymienionych jonów **są trudno rozpuszczalne w wodzie**. Jako amfolity rozważa się głównie wodorotlenki, ponieważ w przypadku tlenków większość reakcji musi przebiegać poprzez etap ich uwodnienia do wodorotlenków. Warunkiem amfoteryczności wodorotlenku są niezbyt słabe i jednocześnie niezbyt silne właściwości akceptorowe jonu metalu, względem pary elektronowej atomu tlenu w grupie wodorotlenkowej. Związki amfoteryczne należą do słabych elektrolitów i ze względu na ich specyficzne właściwości, w przypadku wodorotlenków można zapisywać dla nich reakcje dysocjacji zasadowej, przykładowo:



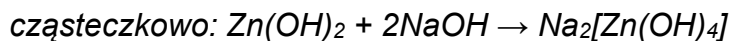
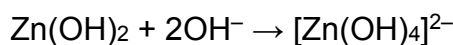
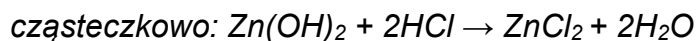
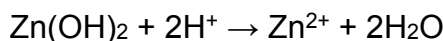
A także dysocjacji kwasowej, gdzie wodorotlenki traktuje się jak teoretyczne kwasy:



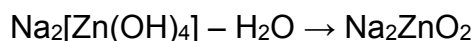
Jak już wspomniano, właściwości amfoteryczne związków chemicznych można wykazać w reakcjach z mocnymi kwasami oraz mocnymi zasadami. Istnieją jednocześnie dwie koncepcje zapisu przebiegu takich reakcji. Pierwszy z nich to **zapis zgodny z klasyczną teorią kwasów i zasad**, gdzie w reakcji z kwasem wodorotlenek amfoteryczny zachowuje się jak zasada, a w reakcji z zasadą zachowuje się jak kwas. W poniższym przykładzie będzie to teoretyczny kwas H_2ZnO_2 .



Natomiast drugą metodą jest **zapis uwzględniający tworzenie związku kompleksowego** w reakcji z mocną zasadą:



W wyniku przedstawionych powyżej reakcji następuje rozpuszczanie trudno rozpuszczalnego wodorotlenku cynku zarówno w mocnym kwasie, jak i w mocnej zasadzie, z utworzeniem klarownych i w tym przypadku bezbarwnych roztworów. Powstały związek kompleksowy $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ to tetrahydroksocynkan sodu, który w takiej formie występuje głównie w roztworze. Z chwilą odparowania z roztworu wody ulega on odwodnieniu do postaci Na_2ZnO_2 (cynkan sodu):



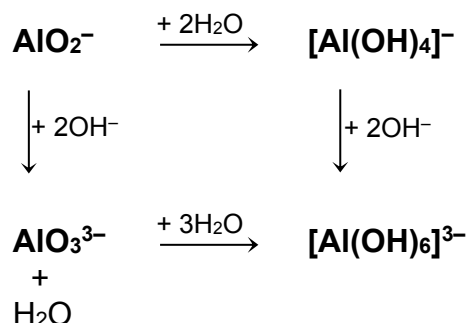
Powyższa interpretacja może być podstawą rozważań dotyczących tego, który zapis reakcji wodorotlenku amfoterycznego z mocną zasadą bardziej odpowiada rzeczywistej sytuacji występującej w roztworze wodnym. Chemicy często wskazują na to, że zapis tworzenia jonów kompleksowych (w tym przypadku $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) powinien być stosowany, gdy reakcja przebiega właśnie w roztworze wodnym. Natomiast zapis zgodny z teorią klasyczną (tworzenie ZnO_2^{2-} lub cząsteczkowo Na_2ZnO_2), powinien być podawany dla reakcji przebiegających między reagentami w postaci ciał stałych

(często dodatkowo z ogrzewaniem). Niemniej, dopuszcza się oba zapisy jako równie poprawne w obu przypadkach.

Niekiedy sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana, ponieważ zapisy zgodne z teorią klasyczną mogą uwzględniać tworzenie anionów typu **meta** (mniej atomów tlenu) i typu **orto** (więcej atomów tlenu):



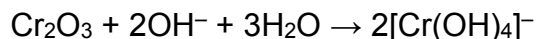
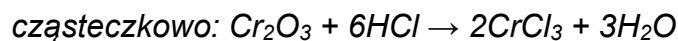
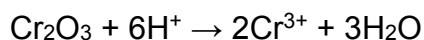
Relacje między możliwymi produktami reakcji wodorotlenku glinu z mocną zasadą można przedstawić następującym schematem:



Podobne zależności dotyczą innych wodorotlenków amfoterycznych kationów na +III stopniu utlenienia, m.in. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (w powyższym schemacie wystarczy zamiast Al wstawić odpowiednio: Cr i Sb). Z kolei przykładowo dla wodorotlenków $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ i $\text{Sn}(\text{OH})_2$ anionów typu meta i orto nie wyróżnia się. Występują tu jedynie odpowiednio: ZnO_2^{2-} anion cynkanowy, PbO_2^{2-} anion ołowianowy(II) i SnO_2^{2-} anion cynianowy(II). Ponadto aniony w formach meta i orto występują w przypadku związków, które mają przewagę właściwości kwasowych lub są typowymi kwasami:

	meta	+ H ₂ O →	orto	
kwas metaborowy	HBO ₂		H ₃ BO ₃	kwas ortoborowy
kwas metakrzemowy	H ₂ SiO ₃		H ₄ SiO ₄	kwas ortokrzemowy
kwas metafosforowy(V)	HPO ₃		H ₃ PO ₄	kwas ortofosforowy(V)
kwas metaarsenowy(III)	HAsO ₂		H ₃ AsO ₃	kwas ortoarsenowy(III)
kwas metaarsenowy(V)	HAsO ₃		H ₃ AsO ₄	kwas ortoarsenowy(V)

Wykazywanie właściwości amfoterycznych **tlenków**, co do zapisu reakcji odbywa się w sposób typowy. Dla reakcji z mocną zasadą należy jedynie pamiętać o uwzględnieniu cząsteczki wody po stronie substratów:



Właściwości amfoteryczne wykazują również niektóre **sole** zawierające kationy, których wodorotlenki mają charakter amfoteryczny. Ogólny schemat przebiegu takich reakcji w formie jonowej skróconej przedstawia się następująco:

- sól + mocna zasada $\rightarrow$ hydroksokompleks kationu soli + anion soli
- sól + mocny kwas $\rightarrow$ kation soli + kwas anionu soli

np.

- $\text{CrPO}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + \text{PO}_4^{3-}$
- $\text{CrPO}_4 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4$

Wykazywanie właściwości amfoterycznych dotyczy tylko soli trudno rozpuszczalnych w wodzie. Roztworzenie soli dobrze rozpuszczalnych w wodzie z użyciem kwasu lub zasady, tak jak ma to miejsce przy wykazywaniu amfoteryczności, ma małą użyteczność praktyczną.

Równowagi w roztworach związków kompleksowych

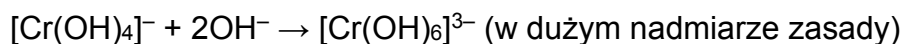
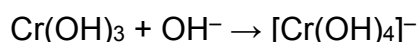
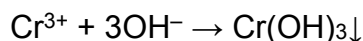
8.1. Reakcje wymiany ligandów

Kationy metali w roztworach wodnych, ale też w stałych hydratách występują w postaci akwakompleksów lub kompleksów zawierających jako ligandy odpowiednie aniony soli. Przedstawiając równania reakcji najczęściej stosuje się zapis uproszczony (np. Cr^{3+}), należy jednak pamiętać, że w rzeczywistości mamy do czynienia z kompleksem (np. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, zależnie od użytej soli). Poniżej przeanalizowano kilka przykładów pokazujących różnice między uproszczonymi zapisami reakcji, a bardziej rzeczywistą sytuacją w roztworze.

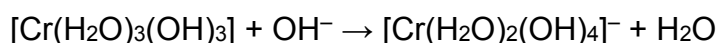
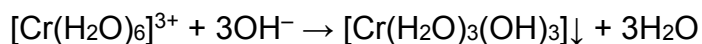
Przykład 1.

Zapis kolejnych reakcji kationów chromu(III) z nadmiarem mocnej zasady, w których jony Cr^{3+} dążą do swojej maksymalnej trwałej LK = 6:

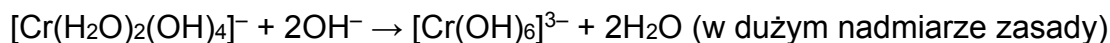
- zapisy uproszczone:



- zapisy uwzględniające występowanie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ w wyjściowym roztworze i niezmienną LK (następuje stopniowa wymiana ligandów **akwa na hydrokso**):



z pominięciem wytrącania wodorotlenku:

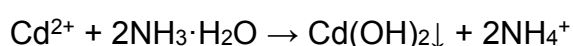


Kompleksy $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (barwa granatowo-fioletowa) występują w roztworze $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ze względu na słabe właściwości kompleksujące NO_3^- . Gdyby źródłem kationów Cr^{3+} była sól CrCl_3 , w jej roztworze występowałyby głównie kompleksy chlorkowe typu $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (barwa ciemnozielona) lub $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (barwa jasnozielona).

Przykład 2.

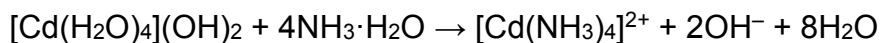
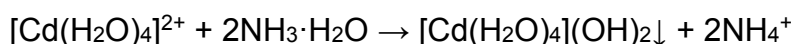
Zapis kolejnych reakcji kationów kadmu z nadmiarem amoniaku, w których jony Cd^{2+} utrzymują swoją maksymalną trwałą LK = 4:

- zapisy uproszczone:



z pominięciem wytrącania wodorotlenku: $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

- zapisy uwzględniające występowanie $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ w wyjściowym roztworze i niezmienną LK (następuje wymiana ligandów **akwa na amina**):



z pominięciem wytrącania wodorotlenku:

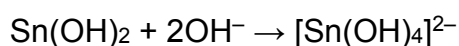
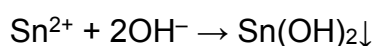


Kompleksy $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ występują w wodnym roztworze $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ze względu na słabe właściwości kompleksujące anionów NO_3^- . Gdyby źródłem kationów kadmu była sól CdCl_2 , w jej roztworze występowałyby głównie kompleksy chlorkowe. W obu przypadkach roztwór jest bezbarwny.

Przykład 3.

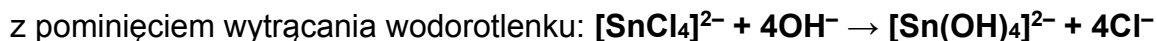
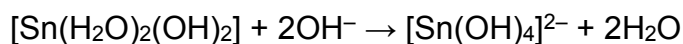
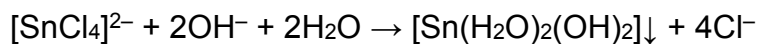
Zapisy kolejnych reakcji kationów cyny(II) z nadmiarem mocnej zasady, w których jony Sn^{2+} utrzymują swoją maksymalną trwałą LK = 4:

- zapisy uproszczone:



z pominięciem wytrącania wodorotlenku: $\text{Sn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$

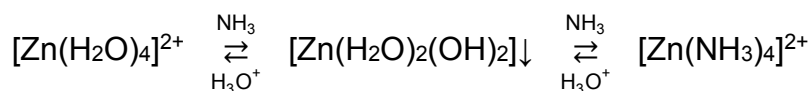
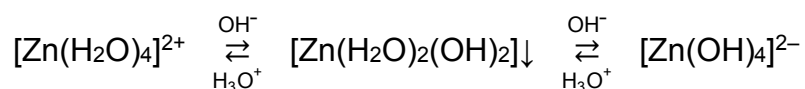
- zapisy uwzględniające występowanie $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ w wyjściowym roztworze i niezmienną LK (następuje wymiana ligandów **chloro na hydrokso** i przejściowo akwa):



Kompleksy $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ występują w roztworze SnCl_2 ponieważ jest on najczęściej przygotowywany z dodatkiem HCl , który pełni funkcję stabilizatora opóźniającego hydrolizę kationów cyny(II), wskutek której roztwór staje się mętny (więcej informacji na ten temat znajduje się w rozdziale dotyczącym hydrolizy). Ze względu na dodatek kwasu, kompleks $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ w zapisie cząsteczkowym to $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ (mocny kwas rozpuszczalny w wodzie).

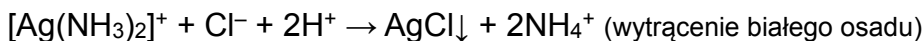
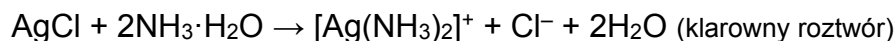
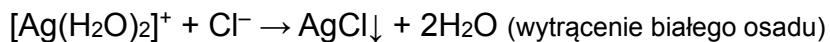
Opisane wyżej wymiany ligandów wiążą się z pojęciem **trwałości kinetycznej** kompleksu, która dotyczy szybkości wymiany ligandów w pierwszej sferze koordynacyjnej. Biorąc pod uwagę tę właściwość, kompleksy dzieli się na **labilne** i **inertne**. Zakłada się, że w przypadku kompleksów labilnych całkowita wymiana ligandów następuje w czasie krótszym niż 1 minuta. Istnieją jednak jony metali, dla których reakcje wymiany wybranych ligandów przebiegają znacznie wolniej, nawet do kilku godzin. Mamy wówczas do czynienia z kompleksami inertnymi, inaczej zwanymi bezwładnymi lub biernymi.

Najczęściej spotykane w analizie jakościowej reakcje wymiany ligandów (akwa na hydrokso lub amina) można podsumować następującymi schematami, na przykładzie kompleksów kationu Zn^{2+} :



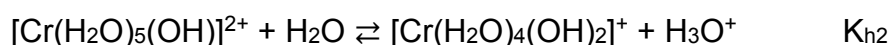
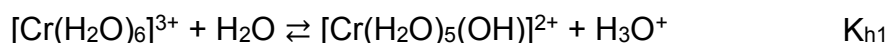
Analizując powyższe zapisy widać, że tworzenie hydroksokompleksów i aminakompleksów jest odwracalne i w obecności jonów H_3O^+ (dodatek kwasu) następuje protonacja OH^- oraz NH_3 , prowadząca do odtworzenia akwakompleksu. Zatem kwas reagując z ligandami o charakterze zasadowym jest w stanie zniszczyć

odpowiednie kompleksy. Innym przykładem tego typu jest rozpuszczenie osadu AgCl w roztworze amoniaku, a następnie dodanie kwasu, wskutek czego osad ponownie wytrąca się:



Opisany wyżej zestaw reakcji jest typowym postępowaniem pozwalającym na zidentyfikowanie jonów Ag^+ w badanym roztworze. Postępowanie to opiera się na następującym po sobie tworzeniu i niszczeniu kompleksu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Na tej podstawie widać różnice w zachowaniu dwóch różnych kompleksów tego samego kationu, gdzie $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ jest w stanie wytrącić osad z Cl^- , a $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ osadu z Cl^- nie wytrąci. Przykład ten jednocześnie pokazuje różnicę w trwałości związania ligandów z jonem centralnym, gdzie ligandy NH_3 są związane z Ag^+ znacznie silniej niż ligandy H_2O .

Podobnie jak opisane wyżej reakcje wymiany ligandów, również zapis reakcji hydrolizy może uwzględniać występowanie odpowiednich kompleksów. W wodnych roztworach soli kationów pochodzących od słabych zasad i mocnych kwasów zachodzi hydroliza kationowa objawiająca się odczynem kwasowym. Bezpośrednio jest to spowodowane reakcją deprotonacji skoordynowanych cząsteczek wody. Przykładowo:



itd. – kolejne reakcje hydrolizy zachodzą coraz słabiej

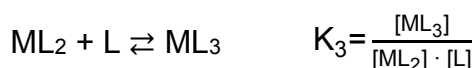
$$K_{h1} \gg K_{h2}$$

Dodanie jonów OH^- do roztworu powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo. Większy nadmiar mocnej zasady generuje reakcje opisane w Przykładzie 1 (patrz strona 103), czyli w konsekwencji wytrącenie osadów akwahydroksokompleksów ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_3]\downarrow$), w których rzeczywista, dokładna liczba cząsteczek wody jest trudna do ustalenia. W formie uproszczonej zapisujemy je w postaci wodorotlenków lub uwodnionych tlenków, więc dla związków chromu(III) będzie to $\text{Cr}(\text{OH})_3$ lub $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

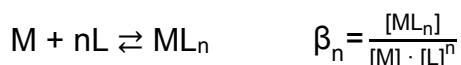
8.2. Stała trwałości kompleksu

8.2.1. Definicja

Przyjmijmy założenie, że kompleks powstaje w wyniku przyłączania ligandów w kolejnych reakcjach, gdzie M to atom centralny (metal lub jon metalu) pierwotnie nieposiadający w swoim otoczeniu żadnych ligandów, a L to ligand:



Jak widać, dla każdego etapu tego procesu można zapisać odpowiednią stałą równowagi reakcji: K_1 , K_2 , K_3 , która w tym przypadku nazywana jest stopniową lub **cząstkową stałą trwałości kompleksu**. Sumarycznie:

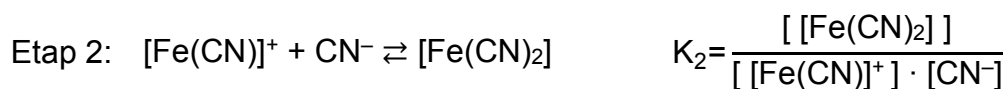
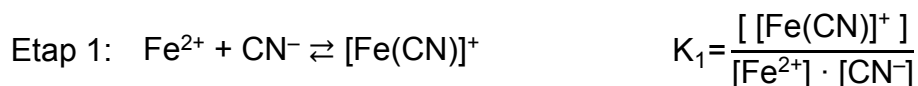


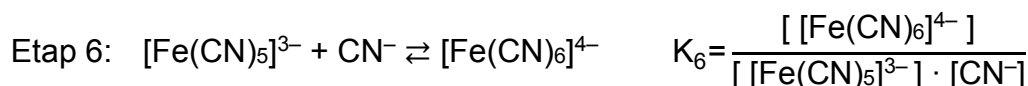
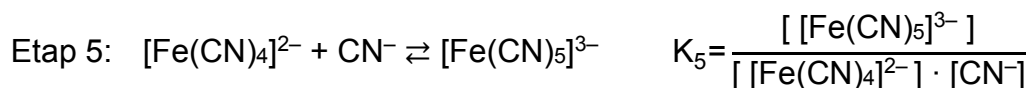
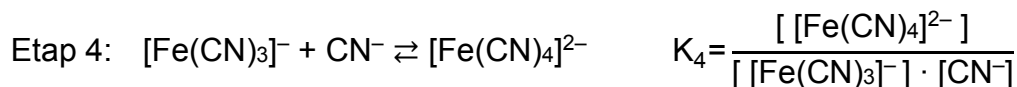
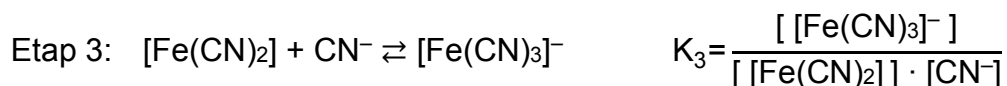
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

Z kolei stała równowagi reakcji sumarycznej nosi nazwę **skumulowanej stałej trwałości** i oznaczana jest symbolem β_n . Za kompleks termodynamicznie trwały uważa się taki, dla którego β ma wartość rzędu 10^7 – 10^8 . Poniżej przedstawiono przykłady reakcji tworzenia wybranych kompleksów z uwzględnieniem etapów oraz wyrażeń stałych trwałości.

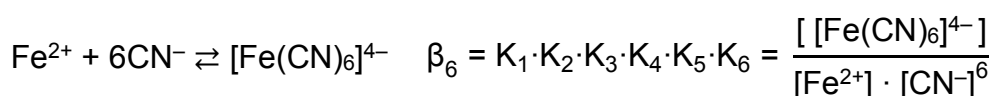
[Fe(CN)₆]⁴⁻

Skład: kation Fe^{2+} oraz 6 ligandów CN^- , więc 6 etapów tworzenia kompleksu:



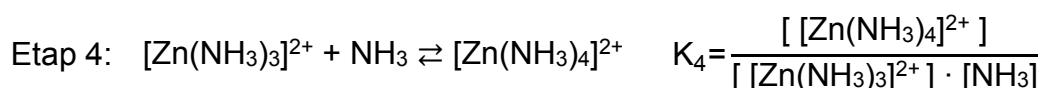
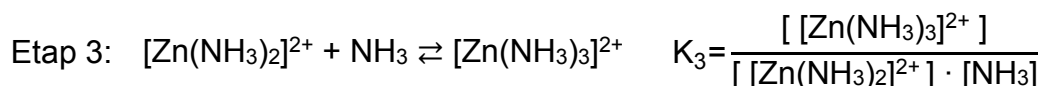
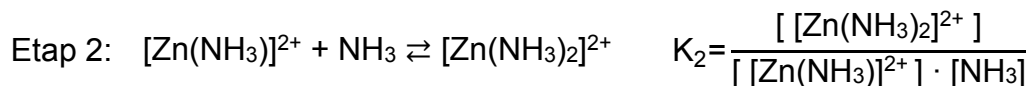
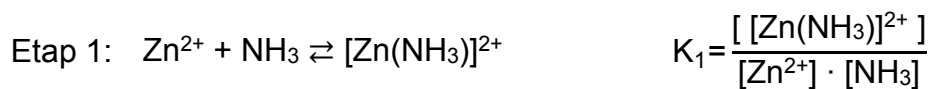


Reakcja sumaryczna i stała skumulowana:

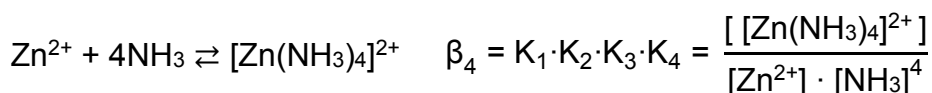


[Zn(NH₃)₄]²⁺

Skład: kation Zn²⁺ oraz 4 ligandy NH₃, więc 4 etapy tworzenia kompleksu:



Reakcja sumaryczna i stała skumulowana:



8.2.2. Porównywanie stałych trwałości kompleksów

Jak już wspomniano, tworzenie się związków kompleksowych danego kationu metalu w roztworze wodnym jest wynikiem stopniowej wymiany cząsteczek H₂O (lub innych) z otoczenia koordynacyjnego atomu centralnego akwakationu na inne ligandy.

Ustala się przy tym szereg równowag zależnych od stężenia wprowadzanego nowego ligandu. Przykładowo, gdy do roztworu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dodajemy roztwór amoniaku, podstawienie cząsteczek wody amoniakiem odbywa się przez stopniową ich wymianę w akwakompleksie:

1. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \beta_1 = K_1$
2. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2$
3. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$
4. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$

Jon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pozostaje w równowadze nie tylko z amoniakiem i wodą, ale i z innymi jonami kompleksowymi. Zakłócenie jednej równowagi powoduje zmianę pozostałych. Dodanie stosunkowo niewielkiej ilości $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ do roztworu zawierającego jony $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ powoduje, że tworzą się głównie jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$. Dodawanie kolejnych porcji amoniaku przesuwa stan równowagi reakcji następnych 2–4 w kierunku tworzenia $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Przy założeniu, że stężenie wody jest stałe, kolejne stałe trwałości dla kompleksów powstających w reakcjach 1–4 mają następujące wartości: $K_1=1,4 \cdot 10^4$; $K_2=3,1 \cdot 10^3$; $K_3=8 \cdot 10^2$; $K_4=1,4 \cdot 10^2$. Im wyższa jest wartość liczbowa stałej równowagi danej reakcji, tym większe jest stężenie powstającego kompleksu, a więc również większa jest jego trwałość. Porównując stałe K_1 , K_2 , K_3 i K_4 można łatwo zauważyć, że z atomem centralnym najsilniej związany jest pierwszy ligand amoniaku, kolejne ligandy wiązane są coraz słabiej.

Reakcja sumaryczna: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Skumulowana stała trwałości: $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 4,9 \cdot 10^{12}$

Skumulowane stałe trwałości w literaturze podawane są najczęściej w postaci $\log \beta_n$ (nie mylić z logarytmem ujemnym). Porównując ze sobą skumulowane stałe trwałości dwóch różnych kompleksów o takim samym atomie centralnym można przewidzieć, który z nich będzie trwalszy w danych warunkach oraz ocenić możliwość wymiany dowolnych ligandów w kompleksie tego atomu centralnego. Porównywać można bezpośrednio wartości $\log \beta_n$ lub na ich podstawie obliczać i porównywać β_n . W obu przypadkach kompleks jest tym trwalszy, im większa wartość liczbowa $\log \beta_n$ lub β_n .

8.2.3. Analiza przykładów

Rozważmy przykłady problemowe dotyczące kompleksów kationów Fe^{3+} , dla których wiadomo, że:

- sporządzając roztwór soli żelaza(III) z użyciem FeCl_3 otrzymujemy pomarańczowy roztwór, w którym może występować między innymi kompleks $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$,
- roztwór kompleksu $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ma barwę krwistoczerwoną,
- roztwór kompleksu $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ jest bezbarwny.

Przykład 1.

Czy po dodaniu do roztworu zawierającego $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ odpowiedniej ilości jonów SCN^- (np. w postaci roztworu NaSCN) zauważymy krwistoczerwone zabarwienie?

Sięgając do tablic widzimy, że dla ligandu Cl^- (H_2O pomija się) i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_4$ wynosi $-2,6$. Skupiamy się na $\log\beta_4$ ze względu na 4 ligandy Cl^- w podanym wyżej wzorze.

Dla dodawanego ligandu SCN^- i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_6$ wynosi $4,0$. Skupiamy się na $\log\beta_6$ ze względu na 6 ligandów SCN^- w podanym wyżej wzorze.

Porównujemy wartości: $-2,6 < 4,0$. Zatem kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ jest bardziej trwały niż kompleks $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Przemiana kompleksu mniej trwałego w bardziej trwały jest możliwa, dlatego odpowiedź na pytanie brzmi **TAK**. Przemiana odwrotna nie byłaby możliwa, czyli dodawanie roztworu zawierającego jony Cl^- do krwistoczerwonego $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, niezależnie od ilości dodanych Cl^- , nie spowoduje zmiany zabarwienia na pomarańczowy, odpowiadający kompleksowi $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Przykład 2.

Czy po dodaniu do roztworu zawierającego $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ odpowiedniej ilości jonów F^- (np. w postaci roztworu NH_4F) zauważymy odbarwienie roztworu?

Sięgając do tablic widzimy, że dla ligandu Cl^- (H_2O pomija się) i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_4$ wynosi $-2,6$. Skupiamy się na $\log\beta_4$ ze względu na 4 ligandy Cl^- w podanym wyżej wzorze.

Dla dodawanego ligandu F^- (H_2O pomija się) i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_3$ wynosi 11,9. Skupiamy się na $\log\beta_3$ ze względu na 3 ligandy F^- w podanym wyżej wzorze.

Porównujemy wartości: $-2,6 < 11,9$. Zatem kompleks $[FeF_3(H_2O)_3]$ jest znacznie bardziej trwały niż kompleks $[FeCl_4(H_2O)_2]^-$. Przemiana kompleksu mniej trwałego w bardziej trwały jest możliwa, dlatego odpowiedź na pytanie brzmi **TAK**. Przemiana odwrotna nie byłaby możliwa, czyli dodawanie roztworu zawierającego jony Cl^- do bezbarwnego $[FeF_3(H_2O)_3]$, niezależnie od ilości dodanych Cl^- , nie spowoduje zmiany zabarwienia roztworu na pomarańczowy, odpowiadający kompleksowi $[FeCl_4(H_2O)_2]^-$.

Przykład 3.

Czy po dodaniu do roztworu zawierającego $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ odpowiedniej ilości jonów F^- (np. w postaci roztworu NH_4F) zauważymy odbarwienie roztworu?

Sięgając do tablic widzimy, że dla ligandu SCN^- i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_6$ wynosi 4,0. Skupiamy się na $\log\beta_6$ ze względu na 6 ligandów SCN^- w podanym wyżej wzorze.

Dla dodawanego ligandu F^- (H_2O pomija się) i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_3$ wynosi 11,9. Skupiamy się na $\log\beta_3$ ze względu na 3 ligandy F^- w podanym wyżej wzorze.

Porównujemy wartości: $4,0 < 11,9$. Zatem kompleks $[FeF_3(H_2O)_3]$ jest bardziej trwały niż kompleks $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Przemiana kompleksu mniej trwałego w bardziej trwały jest możliwa, dlatego odpowiedź na pytanie brzmi **TAK**.

Przykład 4.

Czy po dodaniu do roztworu zawierającego $[FeF_3(H_2O)_3]$ odpowiedniej ilości jonów SCN^- (np. w postaci roztworu $NaSCN$) roztwór zabarwi się na krwistoczerwono?

Sięgając do tablic widzimy, że dla ligandu F^- (H_2O pomija się) i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_3$ wynosi 11,9. Skupiamy się na $\log\beta_3$ ze względu na 3 ligandy F^- w podanym wyżej wzorze.

Dla dodawanego ligandu SCN^- i jonu metalu Fe^{3+} wartość $\log\beta_6$ wynosi 4,0. Skupiamy się na $\log\beta_6$ ze względu na 6 ligandów SCN^- w podanym wyżej wzorze.

Porównujemy wartości: $11,9 > 4,0$. Zatem kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ jest mniej trwały niż kompleks $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Przemiana kompleksu bardziej trwałego w mniej trwały nie jest możliwa, dlatego odpowiedź na pytanie brzmi **NIE**.

Uwaga praktyczna

Tablice zawierają najczęściej skumulowane stałe trwałości (β), dlatego zawsze odczytuje się jedną, konkretną wartość, tak jak zostało to opisane w przykładach powyżej. Najczęstsze błędy dotyczą mnożenia kolejnych wartości β , np. odczytując wartość β_4 **nie mnoży się** $\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4$. Mnożenie dotyczy tylko stałych cząstkowych oznaczanych symbolem K , które w tablicach są rzadko spotykane.

Odczyn i pH, roztwory buforowe

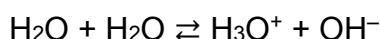
9.1. Odczyn i pH roztworu

Odczyn roztworu odgrywa bardzo istotną rolę w przebiegu wielu reakcji chemicznych, również tych zachodzących w organizmach żywych. Od niego może zależeć czy dana reakcja zajdzie, jaka będzie jej szybkość oraz jakie powstaną produkty. Do matematycznego wyrażania odczynu roztworu stosuje się wykładnik stężenia jonów H^+ , czyli **pH** (ang. *power of Hydrogen*, łac. *potentia Hydrogenii*).

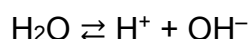
Określenia „odczyn” i „pH” są ze sobą powiązane, ale nie są tożsame w każdym kontekście. **Odczyn jest opisem jakościowym** w trzech wariantach: kwasowy (nieformalnie: kwaśny), obojętny i zasadowy (alkaliczny). Natomiast **pH jest opisem ilościowym** przyjmującym konkretne wartości liczbowe. Często spotykane potoczne określenie typu „pH kwasowe” jest merytorycznie niepoprawne i należy go unikać (zamiast niego można użyć np. określenia typu „pH < 7”).

9.1.1. Obliczanie pH i pOH

Aby przypomnieć z czego wynika wyrażenie pozwalające na obliczenie pH roztworu, należy przyrzeć się bliżej właściwościom wody jako elektrolitu. Woda jest rozpuszczalnikiem o odczynie obojętnym i słabym elektrolitem. Jej cząsteczki w bardzo małym stopniu ulegają dysocjacji:



lub w postaci uproszczonej:



W powyższej reakcji ustala się równowaga opisywana wyrażeniem na stałą dysocjacji:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Wartość tej stałej w temperaturze 25 °C wynosi:

$$K = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Woda jako nieznacznie dysocjujący elektrolit, ulega autoprotolizie w niewielkim stopniu. Szacuje się, że na około 556 milionów cząsteczek wody tylko jedna ulega dysocjacji. W związku z tym można przyjąć, że stężenie niezdysocjowanych cząsteczek wody pozostaje praktycznie stałe i wynosi:

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,6 \text{ mol/dm}^3$$

Mnożąc obie strony wyrażenia na stałą dysocjacji wody przez $[\text{H}_2\text{O}]$, otrzymujemy postać:

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

Tym sposobem dwie stałe, których wartości liczbowe są znane, znajdują się po jednej stronie równania. Podstawiając:

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Iloczyn dwóch stałych K i $[\text{H}_2\text{O}]$ przyjęto oznaczać symbolem K_w i nazwano **iloczynem jonowym wody**:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Iloczyn jonowy wody określa zależność między stężeniami jonów H^+ i OH^- zarówno w czystej wodzie, jak i w roztworach kwasów lub zasad. Jest to wielkość stała w danej temperaturze. W 25 °C wartość K_w wynosi $1 \cdot 10^{-14}$, jednakże wzrost temperatury powoduje zwiększenie stopnia dysocjacji wody i wzrost wartości liczbowej K_w , a co za tym idzie wzrost stężenia jonów H^+ i OH^- , czyli spadek pH. W ten sposób woda w temperaturze wrzenia ma pH ok. 6, choć jej odczyn nadal jest obojętny, bo $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-6}$.

Ze stałości iloczynu jonowego wody wynika, że jeżeli w roztworze wzrośnie stężenie jonów H^+ (na przykład poprzez dodanie kwasu), to równocześnie musi zmaleć stężenie jonów OH^- tak, aby iloczyn $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ pozostał niezmienny i wynosił 10^{-14} . W czystej wodzie stężenia kationów wodoru i anionów wodorotlenkowych są sobie równe. Zatem jeżeli:

- $[H^+]\cdot[OH^-] = 1\cdot 10^{-14}$ i $[H^+]=[OH^-]=\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol/dm³, to roztwór ma odczyn obojętny,
- $[H^+] > [OH^-]$ ($[H^+] > 10^{-7}$ mol/dm³), to roztwór ma odczyn kwasowy,
- $[OH^-] > [H^+]$ ($[OH^-] > 10^{-7}$ mol/dm³), to roztwór ma odczyn zasadowy.

W każdym roztworze, zarówno kwasowym, jak i zasadowym, są obecne oba rodzaje jonów, a odczyn zależy od przewagi jednego rodzaju nad drugim. Stężenia jonów H^+ i OH^- w roztworze wodnym nigdy nie spadają do zera.

Aby uprościć zapis, zamiast stężenia kationów wodoru podawanego w notacji z dziesiątką o ujemnej potęgze, wprowadzono ujemny logarytm dziesiętny stężenia tych jonów, nazywany **wykładnikiem stężenia jonów H^+** i oznaczony symbolem **pH**:

$$pH = -\log[H^+]$$

czyli

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Podobnie jest w przypadku **pOH**:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

czyli

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

Iloczyn jonowy wody można zatem zapisać dwoma sposobami:

$$[H^+]\cdot[OH^-] = 1\cdot 10^{-14} \Leftrightarrow pH + pOH = 14$$

Wyprowadzając zależność $pH + pOH = 14$, punktem wyjścia jest iloczyn jonowy wody w temperaturze 25 °C:

$$[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$$

Logarytmując obustronnie otrzymujemy:

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log(10^{-14}) = -14$$

Zamieniając logarytmy na definicje pH i pOH:

$$-pH -pOH = -14$$

Po przekształceniu otrzymujemy ostateczną zależność:

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

Jeżeli:

- $\text{pH} = \text{pOH} = 7$, to roztwór ma odczyn obojętny,
- $\text{pH} < 7$, to roztwór ma odczyn kwasowy,
- $\text{pH} > 7$, to roztwór ma odczyn zasadowy.

Gdy stężenie jonów H^+ rośnie, wzrasta kwasowość roztworu i wartość liczbową pH maleje. Jeżeli wzrasta stężenie jonów OH^- , zwiększa się zasadowość roztworu i wzrasta wartość liczbową pH. Dziesięciokrotny wzrost stężenia kationów wodoru powoduje zmniejszenie pH o jeden. W praktyce korzysta się ze skali pH w przedziale od 0 do 14, ponieważ pierwotnie została zdefiniowana dla niezbyt stężonych roztworów, w których jony H^+ mają odpowiednią aktywność, umożliwiającą wiarygodny pomiar pH metodą potencjometryczną (patrz dalej). W takich roztworach aktywność kationów wodoru, a właściwie współczynnik ich aktywności (patrz rozdział 7) nie jest brany pod uwagę w klasycznych obliczeniach. Jest to natomiast konieczne w wyższych stężeniach roztworów ($\text{pH} < 0$ i > 14), ponieważ wówczas współczynnik aktywności w sposób istotny wpływa na uzyskany wynik. Korzystanie ze skali pH poza zakresem 0–14 ma jednak małe znaczenie praktyczne.

Wszystkie zależności dotyczące pH, pOH, stężeń jonów H^+ i OH^- oraz odczynu, w sposób schematyczny dobrze oddaje następujące zestawienie:

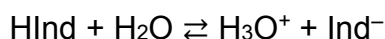
[H ⁺]	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
odczyn	kwasowy							obojętny	zasadowy						
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
[OH ⁻]	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰

9.1.2. Określanie pH roztworu

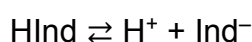
Określanie pH badanego roztworu można przeprowadzić metodą **wizualną** lub **instrumentalną**. W pierwszej z nich pH odczytuje się na podstawie obserwacji zmiany zabarwienia odpowiedniego wskaźnika. W metodzie instrumentalnej pH wyznacza się elektrochemicznie z wykorzystaniem pehametru.

9.1.2.1. Metoda wizualna (wskaźniki kwasowo-zasadowe)

Wskaźniki kwasowo-zasadowe (indykatory) to związki, które zmieniają swoją barwę w zależności od pH roztworu. Najczęściej są to substancje organiczne o charakterze słabych kwasów lub słabych zasad, których jony mają inne zabarwienie niż formy niezdysocjowane. Dysocjację wskaźnika o charakterze słabego kwasu, oznaczonego w uproszczeniu jako HInd, gdzie Ind oznacza indykator, można schematycznie przedstawić równaniem:



lub w postaci uproszczonej:



W powyższej reakcji ustala się równowaga opisywana wyrażeniem na stałą dysocjacji:

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

Po przekształceniu powyższego wyrażenia otrzymujemy zależność określającą wartość pH roztworu, w którym obecny jest wskaźnik:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right)$$

Jest to zapis analogiczny do równania Hendersona-Hasselbalcha, które opisuje pH roztworów buforowych (patrz dalej). W tym przypadku mówi on, że wartość pH roztworu zależy od stosunku stężeń dwóch form wskaźnika:

- formy zjonizowanej Ind^- , która ma swoją barwę,
- formy niezjonizowanej HInd, która ma barwę inną niż barwa Ind^- .

Jeżeli zatem:

- $[\text{Ind}^-] \gg [\text{HInd}]$ widoczna jest barwa formy zjonizowanej,
- $[\text{HInd}] \gg [\text{Ind}^-]$ widoczna jest barwa formy cząsteczkowej,
- $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$ barwa jest pośrednia (mieszana).

Szczególny przypadek występuje wtedy, gdy stężenia obu form są równe. Wówczas:

$$[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}] \Rightarrow \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right) = \log(1) = 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}}$$

Innymi słowy, wskaźnik ma barwę pośrednią dokładnie przy pH równym jego wartości pK_{Ind} . Z tego powodu przyjmuje się, że zmiana zabarwienia danego wskaźnika zachodzi w przybliżeniu gdy:

$$\text{pH} = pK_{\text{Ind}} \pm 1$$

czyli tam, gdzie stosunek stężeń obu form różni się co najmniej dziesięciokrotnie.

Zgodnie z regułą Le Chateliera, dodanie jonów H^+ do roztworu przesuwą równowagę dysocjacji wskaźnika w lewo, czyli w stronę tworzenia cząsteczek HInd . Z kolei obecność nadmiaru jonów OH^- (wiążących H^+) przesuwą równowagę w prawo, czyli w kierunku tworzenia Ind^- . Zmiana pH prowadzi zatem do zmiany dominującej formy wskaźnika, a co za tym idzie zmiany jego barwy. Jest to uproszczony opis mechanizmu działania wskaźników. W praktyce wiele wskaźników cechuje się bardziej złożoną budową i mogą w nich zachodzić dodatkowe procesy, takie jak przemiany tautomeryczne, konformacyjne, rezonansowe czy wieloetapowe przejścia barwne, tak jak ma to miejsce w przypadku wskaźników mających więcej niż jeden zakres zmiany barwy.

Wskaźniki kwasowo-zasadowe mogą być stosowane w postaci roztworów lub papierków wskaźnikowych. Do najbardziej popularnych i najczęściej używanych wskaźników stosowanych w postaci roztworów należą **fenoloftaleina** oraz **oranż metylowy**. Obie substancje są ciałami stałymi. Fenoloftaleina występuje w postaci białego proszku, trudno rozpuszczalnego w wodzie, dlatego wykorzystywany jest jej roztwór alkoholowy lub alkoholowo-wodny. Z kolei oranż metylowy występuje w postaci pomarańczowego proszku rozpuszczalnego w wodzie (sól sodowa złożonego związku organicznego), zatem korzysta się z jego rozcieńczonego roztworu wodnego, rzadziej wodno-alkoholowego.

Papierki wskaźnikowe (Rys. 9.1) są natomiast paskami bibuły, które nasączy się roztworem wskaźnika (lub wskaźników) i suszy. Aby określić pH badanego roztworu zwilża się nim papierek i porównuje powstałe zabarwienie z dołączoną skalą. Papierki mogą być nasączone pojedynczymi wskaźnikami (np. lakmusem, fioletem metylowym) lub mieszaniną wskaźników i wówczas są to tzw. **uniwersalne papierki wskaźnikowe**. Zaletą papierków uniwersalnych jest to, że zmieniają barwy w szerokim zakresie pH (zwykle co jednostkę), natomiast wadą są trudności z dokładnym odczytem, ponieważ barwy leżące obok siebie na skali mogą różnić się nieznacznie.

Do dokładniejszego określania pH służą specjalne papierki wskaźnikowe, które nie obejmują całego zakresu, lecz jego wąski przedział (np. pH od 1,0 do 2,8). Występują też papierki uniwersalne posiadające kilka pól barwnych i wówczas konkretną wartość pH odczytuje się na podstawie określonego na skali porównawczej układu barw. Większość wskaźników używanych do nasączania papierków można też stosować w postaci roztworów.



Rys. 9.1. Papierki wskaźnikowe: A – uniwersalne w wersji klasycznej (książeczka do odrywania i cięcia), B – typ „Duotest” z dwoma polami barwnymi, C – paski typu „pH-fix” z czterema polami barwnymi.

Każdy wskaźnik zmienia swoje zabarwienie stopniowo w pewnym przedziale pH, nazywanym **zakresem wskaźnikowym** lub inaczej zakresem zmiany barwy. W zakresie tym obserwowane są barwy pośrednie/przejsiowe. Przykładowo powszechnie znany oranż metylowy o zakresie zmiany barwy 3,2–4,5 może w tym przedziale pH przyjmować zabarwienie pomarańczowo-czerwone. Zakres wskaźnikowy jest zależny od stężenia jakie wskaźnik osiąga w roztworze, do którego został dodany. Pod kątem możliwości zmian zabarwienia wskaźniki dzielą się na:

- jednobarwne – tylko jedna postać wykazuje zabarwienie (np. fenoloftaleina),
- dwubarwne – obie formy są zabarwione (np. oranż metylowy, lakmus), a barwa roztworu zależy od stosunku stężeń dwóch form wskaźnika,
- wielobarwne – wykazują trzy lub cztery różne barwy, czyli dwa lub trzy zakresy wskaźnikowe (np. fiolet metylowy, błękit tymolowy),
- fluorescencyjne (fluoresceina) – w zależności od pH zmienia się odcień ich fluorescencji w świetle UV, mają zastosowanie przy określaniu odczynu roztworów mętnych lub zabarwionych.

W Tabeli 9.1 zestawiono wybrane wskaźniki wraz z barwami we właściwych odczynach. Należy mieć na uwadze, że podane barwy mogą w pewnym stopniu odbiegać od obserwowanych w rzeczywistości.

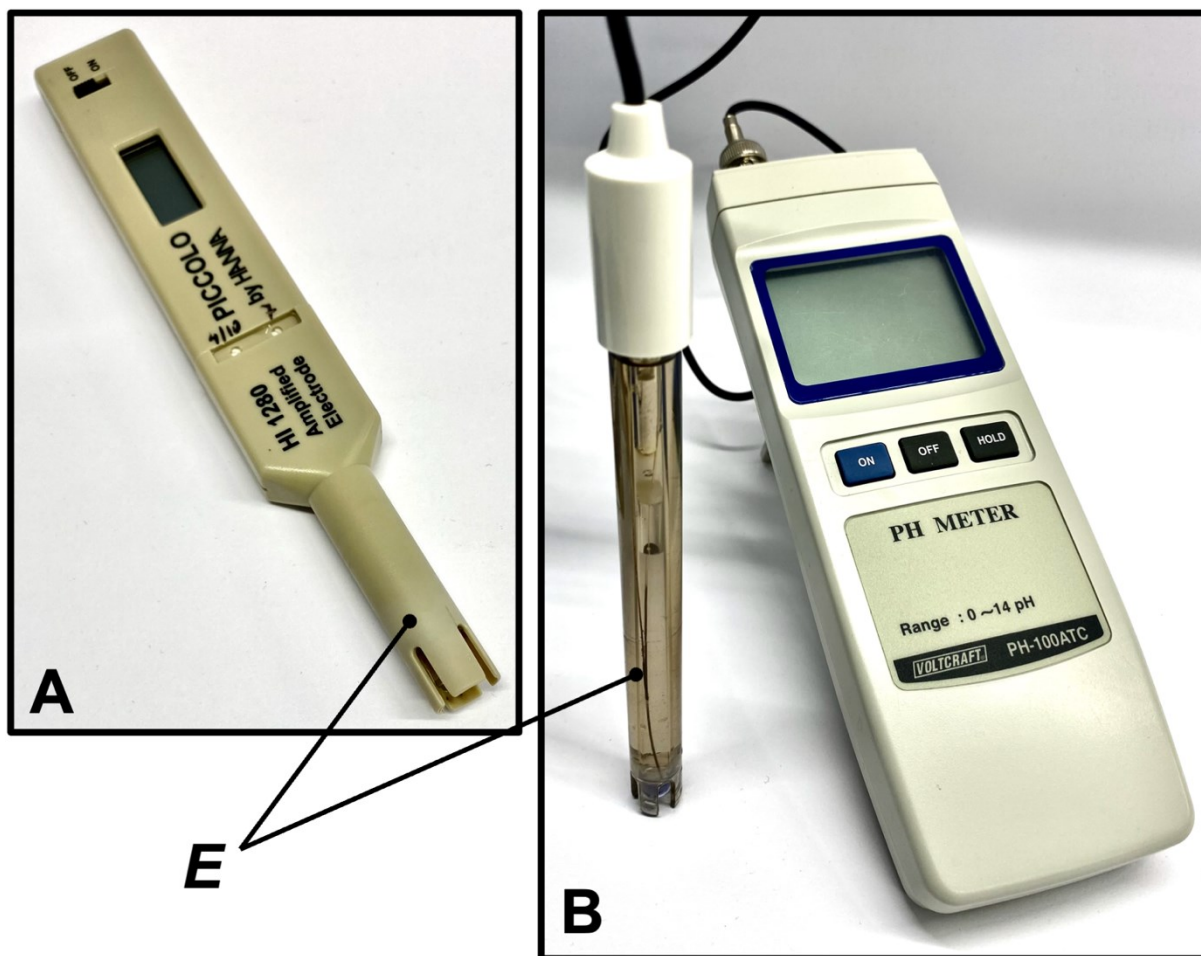
Tabela 9.1. Wybrane wskaźniki i ich charakterystyka barwna.

Wskaźnik	Zakres zmiany barwy (pH)	Barwy wskaźnika (pH)
Fenoloftaleina	8,2 – 9,8	0* – 8,2 9,8 – 12,0 > 12,0
Oranż metylowy	3,2 – 4,5	< 3,2 > 4,5
Lakmus	5,0 – 8,0	< 5,0 > 8,0
Fiolet metylowy	0,1 – 0,6 1,0 – 1,5 2,0 – 3,0	< 0,1 0,6 – 1,0 1,5 – 2,0 > 3,0
Uniwersalne papierki wskaźnikowe	jest ich wiele (np. co jednostkę)	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

* znacznie poniżej $pH = 0$ (stężone roztwory kwasów) możliwe jasnopomarańczowe zabarwienie

9.1.2.2. Metoda instrumentalna (potencjometryczna)

Wyznaczanie pH metodą potencjometryczną, określane skrótowo jako **pehametria**, polega na pomiarze różnicy potencjałów pomiędzy dwoma elektrodami umieszczonymi w badanym roztworze: elektrodą czułą na jony H^+ (najczęściej tzw. elektroda szklana) i elektrodą odniesienia (np. elektroda chlorosrebrowa). Obecnie najczęściej są one łączone w tzw. elektrodę kombinowaną i znajdują się w jednej wspólnej obudowie. Elektroda kombinowana jest podstawowym elementem urządzenia nazywanego **pehametrem** (Rys. 9.2), który ponadto musi posiadać także miernik (woltomierz) z wyświetlaczem pokazującym właściwy odczyt pH. W zależności od typu pehametru odczyt pH może być dokonywany z dokładnością do części dziesiątych lub setnych. Szczegóły dotyczące elektrod i pomiarów potencjometrycznych będą omawiane na dalszych etapach kształcenia.



Rys. 9.2. Pehametry: A – model kompaktowy z elektrodą nakładaną na urządzenie, B – model z elektrodą podłączaną przewodem. E – elektrody kombinowane zanurzane w badanym roztworze.

Bez względu na budowę pehametru, aby zachować swoje właściwości, elektroda powinna być przechowywana w odpowiednim roztworze elektrolitu (często buforowany KCl) i co jakiś czas poddawana kalibracji z użyciem wzorcowych roztworów buforowych o określonym pH. Należy pamiętać, że woda dejonizowana (destylowana) nie jest dobrym wzorcem $\text{pH} = 7$. Z powodu niskiej zawartości jonów ma ona słabą przewodność, a to utrudnia dokładny pomiar pH. Dodatkowo woda pochłania CO_2 z powietrza, co powoduje jej zakwaszenie, dlatego niewłaściwie przechowywana ultraczysta woda może mieć pH nawet około 4,5. Pomiar pH polega na zanurzeniu elektrody w badanym roztworze i po ustabilizowaniu wskazania aparatu odczytaniu wartości pH w takich samych warunkach, jak dla porównawczych roztworów buforowych użytych do kalibracji.

9.2. Roztwory buforowe

9.2.1. Definicja i przykłady

W celu zapewnienia odpowiedniego, stałego odczynu środowiska reakcji chemicznej stosuje się tzw. roztwory buforowe. Są to roztwory zachowujące względnie stałą wartość pH, niewrażliwe na dodatek niewielkiej ilości mocnego kwasu lub zasady, a także na rozcieńczanie wodą (w pewnym zakresie). Bufor jest rozpatrywany jako mieszanina dwuskładnikowa i uwzględniając zapis cząsteczkowy, może składać się:

- ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, np. bufor amonowy ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$),
- ze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą, np. bufor octanowy ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$),
- z dwóch soli kwasu wieloprotonowego na różnych etapach dysocjacji, np. bufor fosforanowy ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$).

Analizując uważnie wszystkie powyższe układy można zauważyć, że **roztwór buforowy zawsze jest mieszaniną kwasu Brønsteda i sprzężonej z nim zasady**.

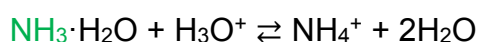
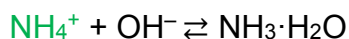
W przykładach buforów wymienionych powyżej każdy zawiera słaby kwas i zasadę Brønsteda. Jednakże o buforze można mówić także, gdy w jego składzie występuje mocny elektrolit. Za przykład może posłużyć jeden z buforów farmakopealnych, będący mieszaniną HCl (mocny kwas) i KCl (KCl to mocny elektrolit, ale Cl^- to bardzo słaba zasada Brønsteda). Bufor ten, ze względu na obecność mocnego kwasu, służy do utrzymywania dość niskiej wartości pH, konkretnie $\text{pH} = 2$.

Otrzymanie układu buforowego jest stosunkowo proste. W praktyce roztwory buforowe najczęściej sporządza się przez:

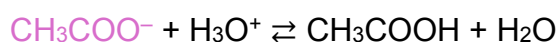
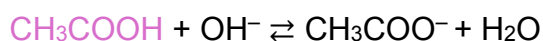
- mieszanie kwasu i sprzężonej z nim zasady, np. CH_3COOH z CH_3COONa , ale też KHCO_3 z K_2CO_3 ,
- zobojętnianie słabej zasady mocnym kwasem, np. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ czy K_3PO_4 za pomocą HCl (PO_4^{3-} jako zasada Brønsteda),
- zobojętnianie słabego kwasu mocną zasadą, np. CH_3COOH czy NaH_2PO_4 za pomocą NaOH (H_2PO_4^- jako kwas Brønsteda).

Działanie buforujące polega na wiązaniu uwalnianych do roztworu bądź wprowadzanych celowo jonów H^+ (H_3O^+) lub OH^- . Jeden składnik buforu pełni rolę donora protonów, zatem reaguje, gdy wzrasta stężenie OH^- , a drugi rolę akceptora reagującego, gdy wzrasta stężenie H^+ . Poniżej przedstawiono reakcje zachodzące w przykładowych buforach w czasie dodawania kwasu i zasady.

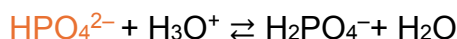
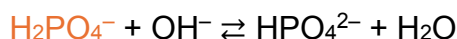
Bufor amonowy:



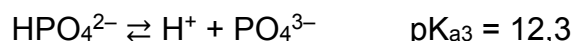
Bufor octanowy:



Bufor fosforanowy:



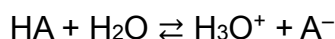
Bufory utworzone z kwasów wieloprotonowych takich jak kwas ortofosforowy(V), charakteryzują się tym, że mogą występować w kilku parach sprzężonych kwas-zasada, w zależności od etapu dysocjacji:



W praktyce parą buforową najczęściej wykorzystywaną, w szczególności w kontekście biologicznym, jest $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. Taka mieszanina zapewnia stabilność pH w zakresie zbliżonym do fizjologicznego (ok. 7,4).

9.2.2. pH buforu i pojemność buforowa

Przemiany protolityczne zachodzące w buforze złożonym ze słabego kwasu (HA) i jego soli z mocną zasadą (A^-) można przedstawić za pomocą równania ogólnego:



A stała dysocjacji to:

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

Po przekształceniu wzoru otrzymujemy wyrażenie określające stężenie kationów wodoru (w tym przypadku w postaci H_3O^+):

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

A po zlogarytmowaniu (logarytm ujemny) obu stron równania:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Obecna w buforze dobrze zdysocjowana sól (A^-) cofa dysocjację słabego kwasu, dlatego przyjmuje się w uproszczeniu, że stężenie niezdisocjowanego kwasu HA jest równe całkowitemu stężeniu kwasu C_k , a stężenie jonów A^- jest równe całkowitemu stężeniu soli C_s . Możemy zatem przekształcić wzór w następujący sposób:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_k}$$

gdzie:

C_s – całkowite stężenie soli $[\text{mol}/\text{dm}^3]$,

C_k – całkowite stężenie kwasu $[\text{mol}/\text{dm}^3]$.

Ponieważ zgodnie z teorią Brønsteda w każdym roztworze buforowym występuje sprzężony układ kwas-zasada, wzór można przedstawić w wersji uniwersalnej, umożliwiającej obliczenie pH każdego roztworu buforowego:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{stężenie sprzężonej zasady}]}{[\text{stężenie sprzężonego kwasu}]}$$

Jest to **równanie Hendersona-Hasselbalcha** przedstawiające zależność pH roztworu buforowego od stałej dysocjacji kwasu oraz od stosunku stężeń kwasu i sprzężonej z nim zasady, tworzących bufor. Wzór ten ma jednak dwa główne ograniczenia zastosowania. Mianowicie nie można korzystać z niego w przypadku:

- roztworów buforowych znacznie rozcieńczonych (np. dla buforu octanowego poniżej ok. $0,001 \text{ mol}/\text{dm}^3$), gdyż wówczas należałoby uwzględnić

autodysocjację cząsteczek wody jako rozpuszczalnika, co znacząco komplikuje obliczenia,

- roztworów buforowych o dużej różnicy stężeń obu składników (np. dla buforu octanowego powyżej różnicy ok. 20-krotnej), gdyż wówczas to nadmiar jednego ze składników zaczyna determinować wartość pH.

Rozcieńczanie buforu wodą nie wpływa w sposób istotny na wartość pH, ponieważ rozcieńczeniu ulegają jednocześnie oba jego składniki, co skutkuje stałym stosunkiem ich stężeń. Jednakże niezmiennosc pH w czasie rozcieńczania buforu jest zależna od wymienionych wyżej ograniczeń stosowalności równania Hendersona-Hasselbalcha. Przede wszystkim należy mieć świadomość, że buforu nie da się rozcieńczać w sposób nieograniczony, ponieważ jego stężenie ma istotny wpływ na zdolności buforujące układu.

Roztwór buforowy zachowuje swoje właściwości utrzymywania stałego pH do pewnej, ściśle określonej ilości dodanego mocnego kwasu lub zasady. Po jej przekroczeniu mieszanina traci właściwości buforujące i następuje gwałtowna zmiana pH roztworu. Zdolność buforowania określa wielkość zwana **pojemnością buforową** i oznaczana jest ona symbolem β . Jej miarą jest stosunek ilości (moli) wprowadzonego kwasu lub zasady, do zmiany wartości pH buforu jaką spowodował ten dodatek:

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}}$$

gdzie:

Δn – liczba moli mocnego kwasu lub zasady powodująca zmianę pH buforu [mol],

ΔpH – zmiana wartości pH buforu.

Pojemność buforowa wzrasta wraz ze stężeniem składników buforu, a maleje wraz z jego rozcieńczaniem. Bufory mają największą pojemność (działają najskuteczniej) przy stosunku stężeń sprzężonej pary kwas-zasada równym jedności. Wówczas pH roztworu buforowego równe jest pK_a kwasu zawartego w buforze, ponieważ w równaniu Hendersona-Hasselbalcha wartość $\log \frac{[\text{stężenie sprzężonej zasady}]}{[\text{stężenie sprzężonego kwasu}]}$, czyli $\log(1)$, jest równa 0.

Wybór odpowiedniego buforu zależy zawsze od wartości pH, którą należy utrzymać. W uproszczeniu przyjmuje się, że najlepiej jest stosować bufor w zakresie

$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$. W ten sposób można w przybliżeniu łatwo oszacować optymalny dla niego zakres pH. Przykładowo pK_a kwasu octowego wynosi 4,8, zatem bufor octanowy ma największą pojemność przy $\text{pH} = 4,8$, a szacunkowy zakres pH jego stosowania mieści się w granicach 3,8–5,8 (w rzeczywistości na podstawie danych doświadczalnych zakres ten wynosi 3,5–6,0).

9.2.3. Znaczenie roztworów buforowych w farmacji

Roztwory buforowe mają szerokie zastosowanie nie tylko w analizie chemicznej, ale także w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Wykorzystuje się je do otrzymywania różnorodnych postaci leków (m.in. kropli do oczu, płynów infuzyjnych, iniekcji). Umożliwiają utrzymanie stałego, określonego odczynu, który może wpływać na trwałość substancji leczniczej (m.in. antybiotyków, adrenaliny) lub formy leku (m.in. kropli lub maści do oczu) oraz na możliwość jej podania (m.in. w preparatach dożylnych). Roztwory buforowe stosuje się również w analizie farmaceutycznej, chociażby jako płyny akceptorowe podczas badania uwalniania substancji leczniczych z konkretnych postaci leków. W Farmakopei znajduje się odrębny rozdział poświęcony buforom obejmującym prawie cały podstawowy zakres pH. Każdy z nich ma swój numer identyfikacyjny oraz dokładny przepis wykonania.

Oprócz klasycznych buforów, w laboratoriach biologii molekularnej stosuje się nowoczesne bufory, takie jak Tris–HCl ($\text{pK}_a \approx 8,1$) lub HEPES ($\text{pK}_a \approx 7,5$), które oferują lepszą stabilność w warunkach eksperymentalnych, niską toksyczność i ograniczoną zależność pK_a od temperatury. Znajdują one zastosowanie m.in. w hodowlach komórkowych, elektroforezie i reakcjach enzymatycznych. Bardzo popularnym buforem pełniącym funkcję płynu akceptorowego w badaniach uwalniania substancji leczniczych jest PBS (ang. *phosphate buffered saline*), czyli roztwór soli fizjologicznej buforowany fosforanami. Według Farmakopei Polskiej sporządza się go z użyciem mieszaniny $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, która w odpowiednich proporcjach daje roztwór o $\text{pH} = 7,4$.

Zadania rachunkowe – jonizacja wody i pH mocnych elektrolitów

10.1. Analiza przykładów

Przykład 1.

Podczas przygotowywania roztworu do oczyszczania powierzchni szklanych w laboratorium farmaceutycznym, technik rozcieńcza 50,00 cm³ kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1,00 mol/dm³ do objętości 200,00 cm³. Oblicz:

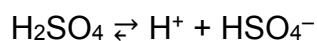
1. pH roztworu przed rozcieńczeniem.
2. pH roztworu po rozcieńczeniu.

Skomentuj wpływ dwuetapowej dysocjacji H₂SO₄ oraz jej znaczenie w farmacji.

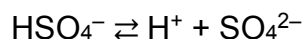
Rozwiązanie

1. Obliczenie pH roztworu przed rozcieńczeniem.

Kwas siarkowy(VI) jest kwasem dwuprotonowym. W pierwszym etapie dysocjuje niemal całkowicie, ale przy wysokich stężeniach równowaga nie przesunęła się całkowicie w prawo:



Drugi etap jest słabszy i przebiega częściowo ($\text{pK}_{\text{a}2} = 1,92$; $\text{K}_{\text{a}2} = 0,012$):



Dla stężenia H₂SO₄, które można oznaczyć jako C, przyjmijmy, że po pierwszym etapie dysocjacji wg stechiometrii reakcji (zakładając, że zachodzi niemal całkowicie) mamy:

$$[\text{H}^+]_1 = C \quad [\text{HSO}_4^-]_1 = C \quad [\text{SO}_4^{2-}]_1 = 0$$

Niech x oznacza ilość powstającą w drugim etapie dysocjacji, wówczas:

$$[\text{H}^+]_2 = C + x \quad [\text{HSO}_4^-]_2 = C - x \quad [\text{SO}_4^{2-}]_2 = x$$

Równanie równowagi (stałej dysocjacji drugiego etapu) przyjmuje postać:

$$K_{a2} = \frac{(C + x)x}{C - x}$$

Dla stężenia analitycznego kwasu $C = 1,00 \text{ mol/dm}^3$, podstawiając dane liczbowe otrzymujemy:

$$0,012 = \frac{(1 \text{ mol/dm}^3 + x)x}{1 \text{ mol/dm}^3 - x}$$

$$x = 0,01172 \text{ mol/dm}^3$$

Na tej podstawie można obliczyć całkowite stężenie H^+ oraz pH roztworu:

$$[\text{H}^+]_2 = 1 \text{ mol/dm}^3 + 0,01172 \text{ mol/dm}^3 = 1,01172 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(1,01172) \approx -0,01$$

2. Obliczenie pH roztworu po rozcieńczeniu.

Liczba moli kwasu:

$$n = C \cdot V = 1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05 \text{ dm}^3 = 0,05 \text{ mol}$$

Po rozcieńczeniu do 200 cm^3 ($0,20 \text{ dm}^3$):

$$C = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,2 \text{ dm}^3} = 0,25 \text{ mol/dm}^3$$

Po pierwszym etapie dysocjacji:

$$[\text{H}^+]_1 = 0,25 \text{ mol/dm}^3 \quad [\text{HSO}_4^-]_1 = 0,25 \text{ mol/dm}^3$$

Drugi etap analogicznie jak dla roztworu przed rozcieńczeniem:

$$0,012 = \frac{(0,25 \text{ mol/dm}^3 + x)x}{0,25 \text{ mol/dm}^3 - x}$$

$$x = 0,01099 \text{ mol/dm}^3$$

Na tej podstawie można obliczyć całkowite stężenie H^+ po rozcieńczeniu oraz pH roztworu:

$$[\text{H}^+]_2 = 0,25 \text{ mol/dm}^3 + 0,01099 \text{ mol/dm}^3 = 0,26099 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(0,26099) \approx 0,58$$

Odpowiedź:

Wartość pH roztworu przed rozcieńczeniem wynosi około $-0,01$, po rozcieńczeniu około $0,58$.

Komentarz merytoryczny:

Zadanie ilustruje znaczenie dwuetapowej dysocjacji kwasu siarkowego(VI), który jako kwas dwuprotonowy zachowuje się odmiennie w zależności od stężenia. Pierwszy etap, prowadzący do powstania jonów H^+ i HSO_4^- , przebiega praktycznie całkowicie zwłaszcza w roztworach rozcieńczonych. Drugi etap, czyli dysocjacja HSO_4^- ($\text{pK}_{a2} = 1,92$), zachodzi częściowo i dostarcza jedynie niewielkiego przyrostu stężenia H^+ . Stopień dysocjacji drugiego protonu rośnie po rozcieńczeniu (z ok. $1,2\%$ do ok. $4,4\%$), jednak jego bezwzględny wkład do $[\text{H}^+]$ pozostaje niewielki. W farmacji znajomość tych mechanizmów ma istotne znaczenie, ponieważ kontrola pH wpływa m.in. na stabilność chemiczną substancji czynnych oraz ich interakcje z materiałami opakowaniowymi (szkłem laboratoryjnym).

Przykład 2.

Farmaceuta przygotował dwa roztwory:

- roztwór A: kwas solny (HCl), stężenie początkowe $C_0 = 0,10 \text{ mol/dm}^3$,
- roztwór B: kwas octowy (CH_3COOH), stężenie początkowe $C_0 = 0,10 \text{ mol/dm}^3$, stała dysocjacji ($\text{pK}_a = 4,8$) $K_a = 1,58 \cdot 10^{-5}$.

Z każdego roztworu pobrano 10,00 cm³, a następnie rozcieńczono wodą do objętości 1,00 dm³.

1. Oblicz pH roztworu A po rozcieńczeniu.
2. Oblicz pH roztworu B po rozcieńczeniu.
3. Porównaj stężenia jonów H₃O⁺ w obu roztworach.

Wskaż, który roztwór będzie bardziej drażniący na błony śluzowe.

Rozwiązanie

a) Obliczamy stężenie i pH roztworu A (kwasu mocnego):

$$C = C_0 \cdot \frac{V_{\text{pobrane}}}{V_{\text{końcowe}}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot \frac{0,01 \text{ dm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,001 \text{ mol/dm}^3$$

Kwas solny ulega całkowitej dysocjacji, więc pH można obliczyć bezpośrednio ze stężenia kwasu po rozcieńczeniu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(0,001) = 3,00$$

b) Obliczamy stężenie i pH roztworu B (kwasu słabego):

$$C = C_0 \cdot \frac{V_{\text{pobrane}}}{V_{\text{końcowe}}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot \frac{0,01 \text{ dm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,001 \text{ mol/dm}^3$$

Słaby kwas dysocjuje niecałkowicie, więc w obliczeniach należy wziąć pod uwagę wartość stałej dysocjacji. Można tu skorelować ze sobą wzory na stopień dysocjacji i prawo rozcieńczeń Ostwalda, wyprowadzając uproszczoną zależność:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$$

Zatem stężenie H₃O⁺ będzie mniejsze od stężenia kwasu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(1,26 \cdot 10^{-4}) \approx 3,90$$

c) Porównujemy stężenia jonów hydroniowych w obu roztworach:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,001}{1,26 \cdot 10^{-4}} \approx 7,94$$

Odpowiedź:

Po rozcieńczeniu do 1,00 dm³ pH roztworu HCl wynosi 3,00, a pH roztworu CH₃COOH wynosi 3,90. Oznacza to, że mimo identycznej liczby moli i tego samego rozcieńczenia kwas mocny daje silniej kwasowy odczyn niż kwas słaby. Roztwór HCl ma wyższe stężenie jonów H₃O⁺ i niższe pH, dlatego będzie bardziej drażniący dla tkanek biologicznych niż roztwór kwasu octowego.

Komentarz merytoryczny:

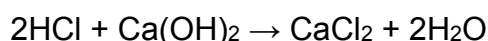
Zadanie obrazuje różnice między kwasem mocnym a słabym, mające kluczowe znaczenie w formulacji leków. HCl ulega pełnej dysocjacji, przez co jego pH zależy bezpośrednio od stężenia. Im większe rozcieńczenie, tym wyższe pH. W przypadku kwasu octowego, będącego słabym elektrolitem, dysocjacja jest częściowa, a jej stopień wzrasta wraz z rozcieńczeniem. Efektem tego jest nieliniowy wzrost pH po rozcieńczeniu. Wiedza ta znajduje zastosowanie, m.in. w doborze substancji czynnych do preparatów miejscowych, gdzie zbyt duża kwasowość może powodować podrażnienia błon śluzowych. Kwas octowy w odpowiednim stężeniu może być wykorzystany np. w płukankach stomatologicznych, natomiast kwas solny wymaga większej ostrożności i kontroli.

Przykład 3.

Farmaceuta przygotowuje roztwór do płukania jamy oka, którego odczyn powinien być zbliżony do obojętnego (pH ≈ 7,0). W tym celu miesza 100,00 cm³ wodnego roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,10 mol/dm³ z nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia („woda wapienna”) o stężeniu 0,023 mol/dm³. Przyjmując całkowitą dysocjację obu elektrolitów, sumowanie objętości i brak reakcji ubocznych, oblicz, jaką objętość roztworu Ca(OH)₂ należy dodać do roztworu HCl, aby otrzymać roztwór o pH ≈ 7,0.

Rozwiązanie

Równanie reakcji zobojętniania:



Obliczamy ilości moli reagentów:

$$n_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,1 \text{ dm}^3 = 0,01 \text{ mol}$$

Z równania reakcji wynika, że 2 mole HCl zobojętniają 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zatem:

$$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{0,01 \text{ mol}}{2} = 0,005 \text{ mol}$$

Do zobojętnienia 0,01 mola HCl potrzebne jest 0,005 mola $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Obliczamy objętość nasyconego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($0,023 \text{ mol/dm}^3$) potrzebną do neutralizacji:

$$V = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,023 \text{ mol/dm}^3} \approx 0,217 \text{ dm}^3 = 217 \text{ cm}^3$$

Po zmieszaniu 100 cm^3 HCl z 217 cm^3 nasyconego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ następuje całkowite zobojętnienie, powstaje wodny roztwór CaCl_2 . Sól ta nie ulega hydrolizie, więc $\text{pH} \approx 7,0$.

Odpowiedź:

Aby uzyskać $\text{pH} \approx 7,0$, należy dodać około 217 cm^3 nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 100 cm^3 roztworu HCl o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$. Taki roztwór po izotonizowaniu, może być stosowany jako baza do preparatów okulistycznych.

Komentarz merytoryczny:

Woda wapienna (nasycony roztwór wodorotlenku wapnia) jest stosowana w farmacji m.in. jako łagodna zasada do zobojętniania kwasów w preparatach o zastosowaniach zewnętrznych. W przypadku płukanek okulistycznych pH musi być zbliżone do neutralnego (6,5–7,8), aby nie powodować podrażnień. W praktyce, oprócz uzyskania odpowiedniego pH, konieczne jest także izotonizowanie roztworu (np. chlorkiem sodu),

aby dostosować ciśnienie osmotyczne do płynu łzowego, co zapewnia bezpieczeństwo i komfort stosowania. Farmaceuta musi zatem wiedzieć jak nie tylko przeprowadzić poprawnie reakcję chemiczną, ale też uwzględnić aspekty fizjologiczne wpływające na bezpieczeństwo i skuteczność preparatu.

Przykład 4.

W przemyśle farmaceutycznym przygotowano roztwór zasadowy do oczyszczania urządzeń produkcyjnych, wykorzystując w tym celu tlenek sodu, który reaguje z wodą z wytworzeniem mocnego elektrolitu. Do 200,00 g wody dodano 3,10 g bezwodnego tlenku sodu (Na_2O). Reakcja przebiegła całkowicie. Oblicz:

- stężenie molowe roztworu NaOH (zakładając jego gęstość równą gęstości wody),
- procentową zawartość masową NaOH w roztworze,
- pH roztworu.

Rozwiązanie



$$M_{\text{Na}_2\text{O}} = 62,00 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40,00 \text{ g/mol}$$

1. Obliczamy liczbę moli Na_2O :

$$n(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{3,1 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} = 0,05 \text{ mol}$$

Z reakcji wynika, że 1 mol Na_2O daje 2 mole NaOH:

$$n(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,05 \text{ mol} = 0,10 \text{ mol}$$

2. Obliczamy masę końcową roztworu:

$$m_r = 200 \text{ g} + 3,1 \text{ g} = 203,10 \text{ g}$$

Przyjmując gęstość roztworu równą $1,00 \text{ g/cm}^3$, objętość 203,10 g roztworu wynosi:

$$V = 203,1 \text{ cm}^3 = 0,2031 \text{ dm}^3$$

3. Obliczamy stężenie molowe NaOH:

$$C = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,2031 \text{ dm}^3} = 0,492 \text{ mol/dm}^3$$

4. Obliczamy procent masowy NaOH w roztworze:

$$m(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 4,00 \text{ g}$$

$$\% \text{NaOH} = \frac{4 \text{ g}}{203,1 \text{ g}} \cdot 100\% \approx 1,97\%$$

5. Obliczamy pH roztworu:

$$[\text{OH}^-] = 0,492 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pOH} = -\log(0,492) \approx 0,31$$

$$\text{pH} = 14 - 0,31 = 13,69$$

Odpowiedź:

Stężenie roztworu wynosi $0,492 \text{ mol/dm}^3$, zawartość masowa NaOH to 1,97%, a $\text{pH} = 13,69$.

Komentarz merytoryczny:

Zadanie przedstawia przygotowanie roztworu silnie zasadowego poprzez reakcję tlenku sodu z wodą, proces wykorzystywany w przemyśle farmaceutycznym m.in. do mycia, dezynfekcji i dekontaminacji. Powstający NaOH to mocna zasada, której roztwory wodne charakteryzują się bardzo wysokim pH, często przekraczającym 14, co czyni je silnie żrącymi i potencjalnie niebezpiecznymi w kontakcie z tkankami. Choć NaOH jest dopuszczony jako regulator pH w recepturze aptecznej, to w tej postaci wymaga znacznego rozcieńczenia lub buforowania. Z chemicznego punktu widzenia reakcja Na_2O z wodą przebiega całkowicie, ale farmaceuta musi uwzględnić nie tylko jej przebieg, lecz także wpływ uzyskanego roztworu na stabilność składników leku, zgodność z opakowaniem oraz bezpieczeństwo stosowania.

10.2. Zadania

Uwagi ogólne

Rozwiązując zadania należy pominąć wpływ siły jonowej, współczynników aktywności i ewentualnej hydrolizy, przyjmując, że H_2SO_4 zachowuje się jak mocny kwas dwuprotonowy (na obu etapach dysocjacji) oraz założyć proste sumowanie się objętości cieczy (pominąć zjawisko kontrakcji i efekty związane z różnicą gęstości). Chyba, że wyraźnie wskazano inaczej.

Tematyka zadań

- 10.1.–10.14. Roztwory kwasów i zasad – obliczenia powiązane z pH, pOH i wykładnikami stężeń innych jonów.
- 10.15.–10.23. Obliczenia uwzględniające reakcje zobojętniania (mieszanie kwasów i zasad).

10.1. Oblicz:

- a) pH roztworu, w którym stężenie jonów OH^- wynosi $0,013 \text{ mol/dm}^3$,
- b) pH roztworu zawierającego $2,54 \text{ mg}$ kationów wodoru w $50,0 \text{ cm}^3$,
- c) liczbę jonów OH^- zawartych w $20,0 \text{ cm}^3$ krwi, jeśli wiadomo, że jej pH wynosi $7,40$,
- d) stężenie molowe jonów H^+ w roztworze o $\text{pOH} = 10,20$,
- e) stężenie procentowe jonów OH^- w roztworze o $\text{pOH} = 3,76$ (przyjmij gęstość roztworu $1,00 \text{ g/cm}^3$),
- f) pH roztworu, w którym stężenie mocnego, jednoprotowego kwasu wynosi $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ (*wskazówka: zauważ, że to stężenie jest bardzo niskie, mniejsze niż stężenie jonów H^+ z autodysocjacji wody*),
- g) pH roztworu, w którym stężenie mocnego, jednoprotowego kwasu wynosi $2,0 \text{ mol/dm}^3$ (*wskazówka: przy tak dużym stężeniu należy uwzględnić wpływ siły jonowej i współczynników aktywności*).

- 10.2. Objętość soku żołądkowego u pewnego dorosłego człowieka wynosi $1,1 \text{ litra}$, a jego $\text{pH} = 1,50$. Oszacuj, jak zmieni się to pH po wypiciu przez niego szklanki wody (ok. 250 cm^3).

- 10.3.** W 125 cm^3 wody rozpuszczono $0,938\text{ g}$ technicznego KOH, zawierającego $3,12\%$ obojętnych zanieczyszczeń. Oblicz pH powstałego roztworu. Pomiń zmianę objętości wywołaną rozpuszczeniem ciała stałego.
- 10.4.** Do 275 cm^3 wody dodano pewną objętość roztworu kwasu solnego o stężeniu 36% i gęstości $1,18\text{ g/cm}^3$. Jaka, jeśli pH roztworu po zmieszaniu wyniosło $1,83$?
- 10.5.** Do 250 cm^3 wody wprowadzono 132 cm^3 gazowego SO_3 ($50\text{ }^\circ\text{C}$, $1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$), następnie uzyskany roztwór doprowadzono do objętości 550 cm^3 . Oblicz pOH tego roztworu, a następnie podaj, jak zmieni się ono po 15-krotnym rozcieńczeniu. Stała gazowa $R = 8,31\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
- 10.6.** Zmieszano równe objętości roztworu HClO_4 o $\text{pH} = 1,57$ oraz roztworu HNO_3 o stężeniu 6% i gęstości $1,03\text{ kg/dm}^3$. Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
- 10.7.** W jakim stosunku objętościowym należy mieszać z wodą roztwór zawierający $53,0\text{ mg}$ wodorotlenku cezu w $5,00\text{ cm}^3$, żeby jego pH zmieniło się o $1,50$ jednostki? Ile wyniesie pH po zmieszaniu?
- 10.8.** $0,0253\text{ g}$ sodu rozтворzono w wodzie, po czym roztwór doprowadzono do objętości 250 cm^3 . Ile wody należy jeszcze dodać do tak otrzymanego roztworu, żeby jego pH wyniosło $10,80$?
- 10.9.** Oblicz pH roztworu po rozcieńczeniu, jeśli roztwór NaOH o stężeniu $14,2\%$ i gęstości $1,15\text{ g/cm}^3$ mieszano z wodą w stosunku:
- a) objętościowym $1:90$,
 - b) masowym $1:90$ (przyjmij gęstość końcową $1,00\text{ g/cm}^3$).
- 10.10.** Do $30,0\text{ cm}^3$ roztworu kwasu siarkowego(VI), którego pSO_4 wynosi $1,40$, dodano $10,0\text{ g}$ roztworu tego kwasu o stężeniu 2% i gęstości $1,012\text{ g/cm}^3$ oraz $60,0\text{ cm}^3$ wody. Oblicz pH otrzymanego roztworu.
- 10.11.** W 130 cm^3 roztworu wodorotlenku wapnia o stężeniu $3,4\cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ rozтворzono pewną ilość miligramów stałego CaO. Jaka, jeśli pH końcowego roztworu wyniosło $11,67$? Zaniedbaj zmianę objętości roztworu wywołaną rozтворzeniem ciała stałego.

- 10.12.** Zmieszano pewną objętość roztworu LiOH o $\text{pH} = 12,50$ z dwa razy większą objętością roztworu tego wodorotlenku o nieznanym stężeniu molowym. Oblicz to stężenie, jeśli wiadomo, że pLi po zmieszaniu wyniosło 1,60.
- 10.13.** Do $45,0 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu chlorowego(V) o nieznanym pH dodano $15,0 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Po zmieszaniu pH tego roztworu wyniosło 3,43. Oblicz:
- a) pH wyjściowego roztworu HClO_3 ,
 - b) do jakiej objętości należy rozcieńczyć otrzymany roztwór, żeby jego pH wyniosło 3,73,
 - c) jaką objętość wyjściowego roztworu HClO_3 należy dodatkowo dodać do roztworu po zmieszaniu, aby jego pH zmieniło się z 3,43 na 3,50.
- 10.14.** Zmieszano równe ilości masowe roztworu NaOH o $\text{pH} = 13,21$ (gęstość $1,01 \text{ g/cm}^3$), roztworu KOH o stężeniu 3% (gęstość $1,03 \text{ g/cm}^3$) i wody. Oblicz pH roztworu otrzymanego po zmieszaniu, jeżeli jego gęstość wynosi $1,02 \text{ g/cm}^3$.
- 10.15.** $60,0 \text{ cm}^3$ roztworu mocnego kwasu o $\text{pOH} = 10,82$ zmieszano z $80,0 \text{ cm}^3$ mocnej zasady, w którym stężenie jonów wodorotlenkowych wynosi $12,4 \text{ mg/dm}^3$. Do mieszaniny dodano $60,0 \text{ cm}^3$ wody. Oblicz pH otrzymanego roztworu.
- 10.16.** Do $20,0 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu solnego o stężeniu $0,013 \text{ mol/dm}^3$ dodano $30,0 \text{ cm}^3$ roztworu wodorotlenku sodu o $\text{pH} = 11,87$. Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
- 10.17.** Do 550 cm^3 roztworu HNO_3 o stężeniu 4% i gęstości $1,02 \text{ g/cm}^3$ wprowadzono 0,73 g stałego CaO. Oblicz pH otrzymanego roztworu. Zaniedbaj zmianę objętości roztworu wywołaną rozтворzeniem ciała stałego.
- 10.18.** $40,0 \text{ cm}^3$ roztworu H_2SO_4 dodano do $60,0 \text{ cm}^3$ roztworu zawierającego w 0,1 litra 142,7 mg Ba(OH)_2 i 57,03 mg KOH. Oblicz stężenie molowe wyjściowego roztworu H_2SO_4 , jeżeli pH roztworu po zmieszaniu wyniosło 10,85.

- 10.19.** W jakim stosunku objętościowym należy mieszać roztwory HClO_4 o stężeniu $0,023 \text{ mol/dm}^3$ i NaOH o stężeniu 3% i gęstości $1,03 \text{ g/cm}^3$, żeby pH po zmieszaniu wyniosło 7,00?
- 10.20.** Jak zmieni się pH roztworu uzyskanego przez rozтворzenie 2,3 mg litu w 150 cm^3 wody (pomiń zmianę objętości roztworu wywołaną zachodzącą reakcją), jeśli dodamy do niego 100 cm^3 roztworu kwasu bromowodorowego o $\text{pOH} = 11,44$ oraz 70 cm^3 wody?
- 10.21.** Do 120 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 5% i gęstości $1,02 \text{ g/cm}^3$ wprowadzono 0,88 g metalicznego wapnia (pomiń zmianę objętości roztworu wywołaną zachodzącą reakcją). $15,0 \text{ cm}^3$ otrzymanego roztworu przeniesiono do kolby o objętości 500 cm^3 , którą dopełniono wodą do kreski. Oblicz pH końcowego roztworu w kolbie.
- 10.22.** Wodorotlenek sodu i potasu są powszechnie stosowane do regulacji pH preparatów farmaceutycznych, m.in. tych do żywienia pozajelitowego, gdzie są również źródłem swoich kationów. Wiedząc, że w pewnym preparacie do żywienia pozajelitowego docelowe pNa wynosi 1,70, a pH 4,90, oblicz, ile gramów NaOH i ile gramów KOH należy dodać do 700 cm^3 preparatu, jeśli przed dodaniem tych substancji pH wynosi 2,75, a zawartość sodu to $18,5 \text{ mmol/dm}^3$.
- 10.23.** Próbkę oleum o masie 346 mg rozтворzono w wodzie, a do otrzymanego roztworu dodano 300 cm^3 roztworu KOH o stężeniu 585 mg/dm^3 . Całość rozcieńczono wodą do 800 cm^3 . Oblicz procentową zawartość tlenku siarki(VI) w oleum, jeśli pH końcowego roztworu wyniosło 2,27. Załóż, że oleum to mieszanina czystych SO_3 i H_2SO_4 .

Hydroliza soli

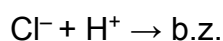
Hydrolizą określa się reakcje oddziaływania wody na pewne związki chemiczne, w wyniku których powstają dwa różne produkty. Procesowi hydrolizy mogą ulegać związki nie będące solami np. CaC_2 , SiH_4 , LiH , wiele substancji organicznych (estry, skrobia, białka, sacharydy, lipidy) oraz elektrolity, takie jak niektóre sole. Hydroliza związków organicznych jest często katalizowana przez kwasy, zasady lub enzymy. Ma ona szczególne znaczenie dla organizmów żywych. Przykładowo hydrolityczny rozpad ATP prowadzi do uwolnienia energii umożliwiającej wiele reakcji komórkowych niezbędnych do życia.

11.1. Przyczyny i rodzaje hydrolizy

W praktyce analitycznej często mamy do czynienia z hydrolizą soli i dotyczy to głównie soli rozpuszczalnych w wodzie. W wyniku ich rozpuszczania powstają roztwory o różnym odczynie: kwasowym, zasadowym lub obojętnym. Konkretny odczyn można wyjaśnić analizując procesy zachodzące w tych roztworach. Podczas rozpuszczania w wodzie soli następuje jej rozpad na jony, czyli dysocjacja. W roztworze wodnym obecne więc będą kationy i aniony pochodzące od soli, ale też (w nieznacznej ilości) jony H^+ i OH^- pochodzące z dysocjacji wody. Wiemy, że w roztworach wodnych musi być spełnione równanie iloczynu jonowego wody:

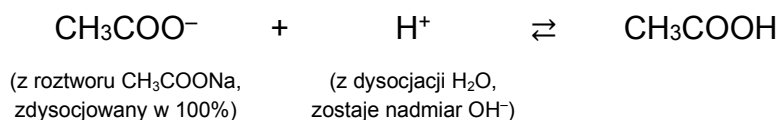
$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Jeżeli zarówno kationy, jak i aniony danej soli pochodzą od mocnego elektrolitu (mocnego kwasu i mocnej zasady), to nie reagują one z jonami H^+ i OH^- pochodzącymi z dysocjacji wody, ponieważ prowadziłoby to do utworzenia mocnych zasad i mocnych kwasów, a w zapisie reakcji zakłada się, że są one całkowicie zdysocjowane. Przykładowo:

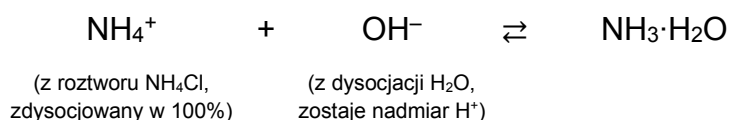


W roztworach takich soli mamy kationy i aniony pochodzące z rozpuszczonej, zdysocjowanej całkowicie soli oraz jony H^+ i OH^- (w równych stężeniach), pochodzące z bardzo słabo zdysocjowanej wody. Równanie na iloczyn jonowy wody jest spełnione, a odczyn roztworu jest obojętny. W tym przypadku reakcja hydrolizy nie zachodzi.

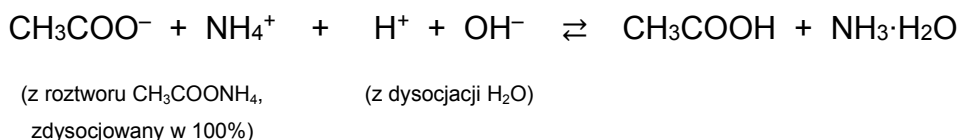
Jeżeli kation, anion (których źródłem jest odpowiednia sól) lub oba te jony pochodzą od odpowiednio: słabej zasady i/lub słabego kwasu, to w obecności nawet niewielkiej ilości jonów H^+ i OH^- (pochodzących z wody) powstają niezdisocjowane cząsteczki słabej zasady, słabego kwasu lub obu tych słabych elektrolitów. Ustala się wówczas stan równowagi między niezdisocjowanymi cząsteczkami, a formą zdysocjowaną. Z roztworu usunięta zostaje w ten sposób pewna ilość jonów H^+ , więc zgodnie ze wzorem na iloczyn jonowy wody, stężenie jonów OH^- musi wzrosnąć i odczyn roztworu będzie zasadowy. Przykładowo:



Jeśli z kolei z roztworu usunięta zostaje pewna ilość jonów OH^- , zgodnie ze wzorem na iloczyn jonowy wody wzrośnie stężenie jonów H^+ i odczyn roztworu będzie kwasowy. Przykładowo:



W przypadku soli słabego kwasu i słabej zasady brak znaczącego nadmiaru jonów H^+ lub OH^- daje odczyn obojętny lub zbliżony do obojętnego, przy czym właściwy odczyn zależy od tego, który z utworzonych elektrolitów jest mocniejszy, tzn. zdysocjowany w większym stopniu. Przykładowo:



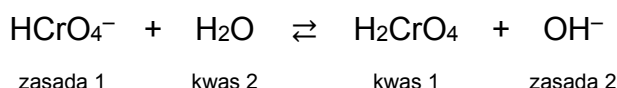
Z powyższych rozważań wynika, że w wodnych roztworach soli jony pochodzące od mocnego kwasu lub zasady pozostają niezmienniczone, a jony pochodzące od słabego kwasu lub zasady reagują odpowiednio z jonami H^+ lub OH^- pochodzącymi z dysocjacji wody, tworząc słaby kwas lub/i słabą zasadę. Jony pochodzące z dysocjacji cząsteczek wody pozostające w nadmiarze wpływają na

odczyn roztworu, który może być kwasowy, zasadowy lub obojętny. **Reakcji hydrolizy ulegają sole:**

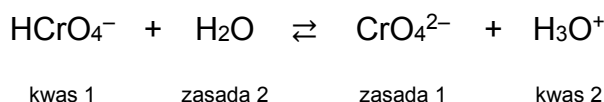
- słabych kwasów i mocnych zasad (hydroliza anionowa, odczyn zasadowy),
- słabych zasad i mocnych kwasów (hydroliza kationowa, odczyn kwasowy),
- słabych zasad i słabych kwasów (hydroliza kationowo-anionowa, odczyn może być różny, zależny od mocy kwasu i zasady).

Pamiętać należy, że z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego hydroliza (podobnie jak dysocjacja) jest reakcją protolityczną polegającą na przeniesieniu H^+ i w związku z tym nie wyróżnia się jej jako osobnego typu protolizy. Jednak ze względu na stosowanie klasycznych pojęć kwasów i zasad oraz znaczenie praktyczne, hydroliza jest procesem wyróżnianym:

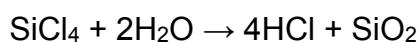
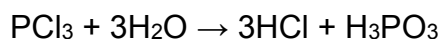
- hydroliza wg teorii Brønsteda-Lowry'ego, np.:



- dysocjacja wg teorii Brønsteda-Lowry'ego, np.:



Proces hydrolizy soli o budowie jonowej jest reakcją odwracalną, podlegającą prawu działania mas. W sposób nieodwracalny hydrolizują związki nieorganiczne o budowie niejonowej. Jako przykład mogą posłużyć tu chlorki niemetali i metaloidów typu PCl_3 , $SiCl_4$:



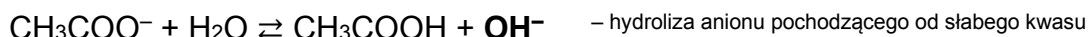
11.2. Zapis reakcji i przewidywanie odczynu – analiza przykładów

Podobnie jak dysocjacja, hydroliza może przebiegać jednoetapowo lub kilkuetapowo. Na każdym etapie ustala się stan równowagi reakcji. Produkty wcześniejszego etapu wpływają na położenie stanu równowagi etapów kolejnych cofając je, dlatego **każdy kolejny etap hydrolizy zachodzi coraz słabiej**.

11.2.1. Sole mocnych zasad i słabych kwasów

• CH₃COONa

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza anionowa jednoetapowa:

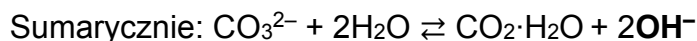
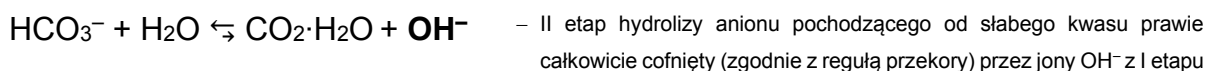
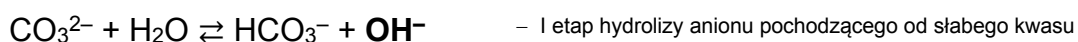


Sól pochodzi od kwasu jednoprotownego, więc jest to najprostszy przypadek zapisu.

Odczyn roztworu CH₃COONa: **zasadowy**.

• K₂CO₃

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza anionowa kilkuetapowa:



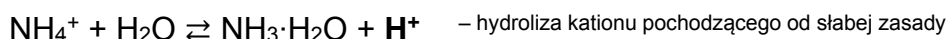
Zapis sumaryczny reakcji hydrolizy kilkuetapowej pokazuje w kierunku jakich produktów zmierza ten proces, ale nie odzwierciedla tego, jakie w rzeczywistości jony i cząsteczki są obecne w roztworze (brak widocznych jonów HCO₃⁻). Z kolei pokazuje to dobrze zapis uwzględniający etapy.

Odczyn roztworu K₂CO₃: **zasadowy**.

11.2.2. Sole słabych zasad i mocnych kwasów

• NH₄Cl

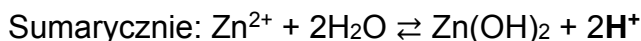
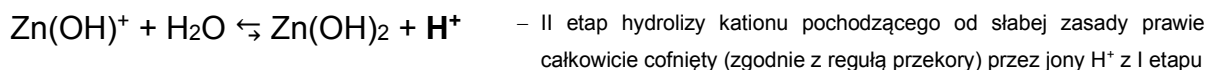
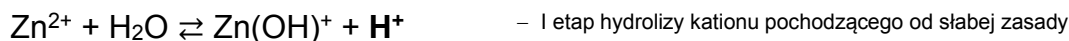
Dysocjacja soli, a następnie hydroliza kationowa jednoetapowa:



Odczyn roztworu NH₄Cl: **kwasowy**.

- **ZnCl₂**

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza kationowa kilkuetapowa:



Ze względu na to, że II etap hydrolizy zachodzi w niewielkim stopniu, osad Zn(OH)₂ jest niezauważalny. Podobnie jest w przypadku wielu innych kationów tworzących trudno rozpuszczalne wodorotlenki. W podrozdziale 11.2.5. opisano wyjątki, w przypadku których, następuje stosunkowo szybkie wytrącenie wyraźnego osadu.

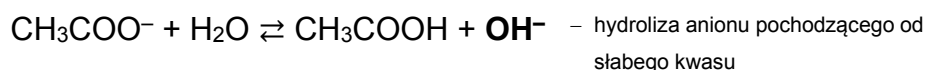
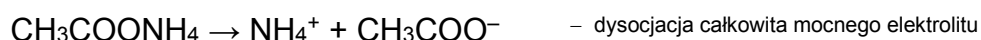
Odczyn roztworu ZnCl₂: **kwasowy**.

11.2.3. Sole słabych zasad i słabych kwasów

W tej grupie soli na odczyn roztworu wpływa zarówno hydroliza kationu, jak i anionu, a odczyn roztworu zależy od tego, który z tych procesów jest dominujący. Aby to określić, należy obliczyć stałe hydrolizy kationu i anionu (patrz podrozdział 11.4.1.) lub odpowiednio porównać stałe dysocjacji produktów hydrolizy.

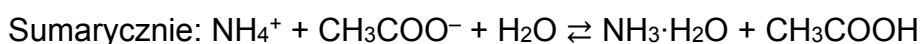
- **CH₃COONH₄**

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza kationowo-anionowa jednoetapowa:



$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$



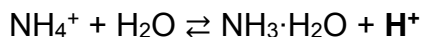
Odczyn roztworu CH₃COONH₄: **obojętny**. Stałe dysocjacji produktów hydrolizy (NH₃·H₂O i CH₃COOH) mają takie same wartości, więc takie same są też stałe hydrolizy. Procesy hydrolizy kationu i anionu są równoważne, co daje odczyn obojętny.

• NH_4F

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza kationowo-anionowa jednoetapowa:

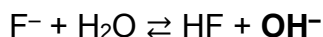


– dysocjacja całkowita mocnego elektrolitu



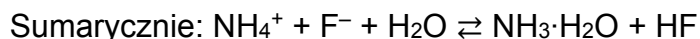
– hydroliza kationu pochodzącego od słabej zasady

$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$



– hydroliza anionu pochodzącego od słabego kwasu

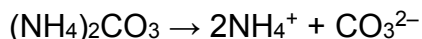
$$K_{\text{HF}} = 6,31 \cdot 10^{-4}$$



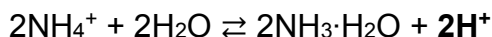
Odczyn roztworu NH_4F : **słabo kwasowy**. Podana stała dysocjacji HF jest większa od stałej dysocjacji $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, więc stała hydrolizy F^- będzie mniejsza od stałej hydrolizy NH_4^+ . Bazując na danych liczbowych widać, że dominuje proces hydrolizy NH_4^+ , co skutkuje odczynem kwasowym.

• $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza kationowo-anionowa kilkietapowa:

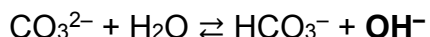


– dysocjacja całkowita mocnego elektrolitu



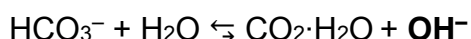
– hydroliza kationu pochodzącego od słabej zasady

$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$



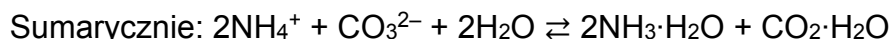
– I etap hydrolizy anionu pochodzącego od słabego kwasu

$$K_{\text{HCO}_3^-} = 5,01 \cdot 10^{-11}$$



– II etap hydrolizy anionu pochodzącego od słabego kwasu prawie całkowicie cofnięty przez jony OH^- z I etapu, zgodnie z regułą przekory

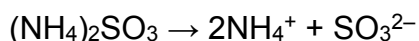
$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3,98 \cdot 10^{-7}$$



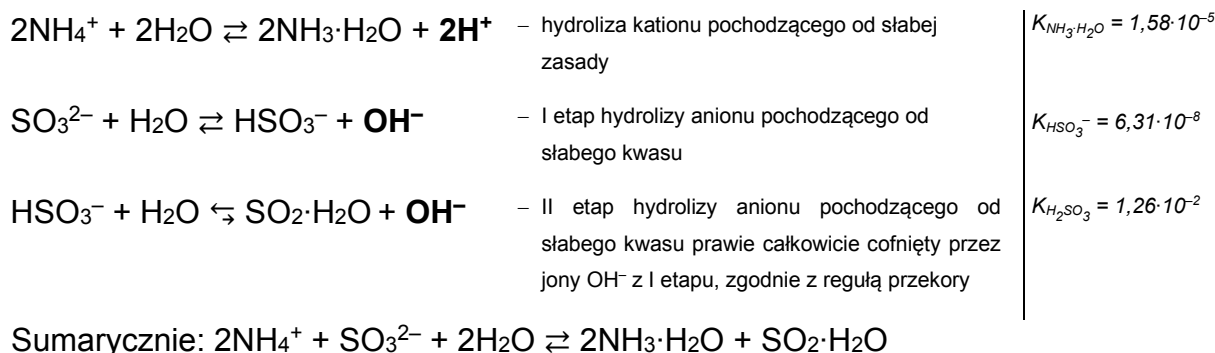
Odczyn roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: **wyrażnie zasadowy**. Przy dwóch etapach hydrolizy anionu zasadnicze znaczenie ma I etap, gdzie stała dysocjacji HCO_3^- jest dużo mniejsza od stałej dysocjacji $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zatem stała hydrolizy CO_3^{2-} jest większa od stałej hydrolizy NH_4^+ , skutkując odczynem zasadowym.

• $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

Dysocjacja soli, a następnie hydroliza kationowo-anionowa kilkietapowa:



– dysocjacja całkowita mocnego elektrolitu



Odczyn roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$: **zasadowy**. Przy dwóch etapach hydrolizy anionu zasadnicze znaczenie ma I etap, gdzie stała dysocjacji HSO_3^- jest mniejsza od stałej dysocjacji $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Zatem stała hydrolizy SO_3^{2-} jest większa od stałej hydrolizy NH_4^+ , skutkując odczynem zasadowym.

Powyższe przykłady hydrolizy soli słabych zasad i słabych kwasów pokazują, że odczyn roztworu po hydrolizie kationowo-anionowej zależy zarówno od mocy zasady, jak i od mocy kwasu, które powstają w wyniku reakcji. Od wartości stałej dysocjacji **produktu** hydrolizy zależy obliczana wartość stałej hydrolizy danego jonu, a porównując wartości tych stałych można określić, czy dominuje hydroliza kationu (odczyn kwasowy), anionu (odczyn zasadowy), czy też procesy te są równoważne (odczyn obojętny), przy czym **porównuje się zawsze stałe hydrolizy pierwszego etapu**.

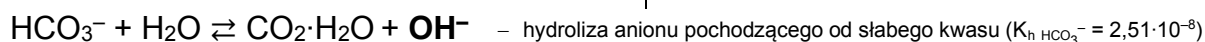
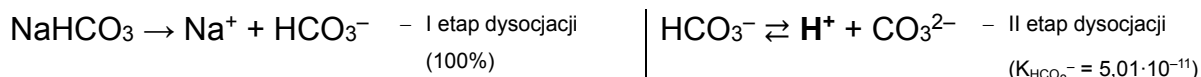
11.2.4. Wodorosole

Istnieje ważna prawidłowość dotycząca porównywania odczynów roztworów wodorosoli z odczynami roztworów odpowiadających im soli nie zawierających wodoroanionów. Mianowicie w takim układzie zawsze roztwór wodorosoli będzie miał odczyn słabiej zasadowy (bardziej kwasowy). Przykładowo:

- $\text{pH}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} > \text{pH}_{\text{NaHCO}_3}$,
- $\text{pH}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} > \text{pH}_{\text{NaHSO}_3}$,
- $\text{pH}_{\text{K}_3\text{PO}_4} > \text{pH}_{\text{K}_2\text{HPO}_4} > \text{pH}_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$.

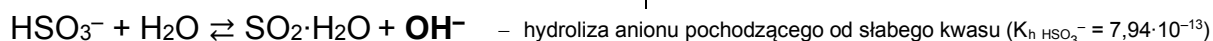
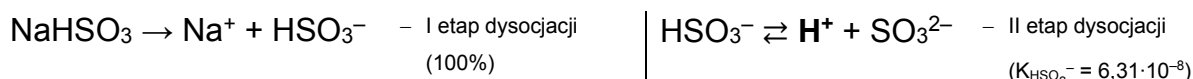
Poniżej zostały omówione przykłady dotyczące przewidywania odczynu wybranych wodorosoli słabych kwasów i mocnych zasad.

- **NaHCO₃**



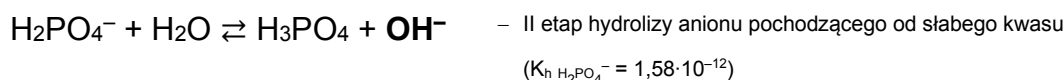
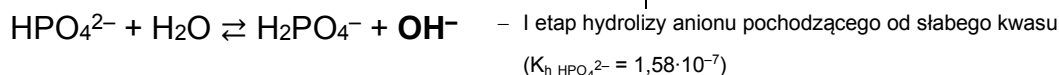
Odczyn roztworu NaHCO₃: **zasadowy**. Określenie odczynu wymaga szczegółowej analizy obu procesów zachodzących dla wodorooanionu HCO₃⁻. Bierzemy pod uwagę dysocjację (stałą dysocjacji) i hydrolizę (należy obliczyć stałą hydrolizy), ponieważ w wyniku tych procesów powstają odpowiednio zarówno jony H⁺, jak i OH⁻. Ostatecznie o odczynie będzie decydował proces dominujący. W tym przypadku stała dysocjacji HCO₃⁻ jest mniejsza od stałej jego hydrolizy, więc odczyn roztworu jest zasadowy.

- **NaHSO₃**



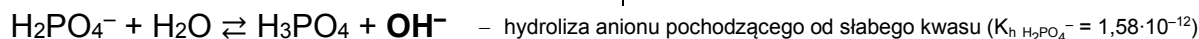
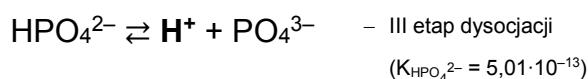
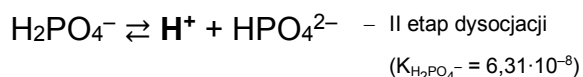
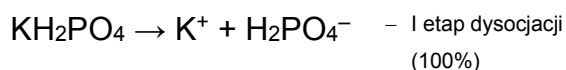
Odczyn roztworu NaHSO₃: **kwasowy**. Z analizy przeprowadzonej tak jak w poprzednim przykładzie wynika, że stała dysocjacji HSO₃⁻ jest większa od stałej jego hydrolizy, więc odczyn roztworu jest kwasowy.

- **K₂HPO₄**



Odczyn roztworu K₂HPO₄: **zasadowy**. Z analizy przeprowadzonej jak poprzednio wynika, że stała dysocjacji HPO₄²⁻ jest mniejsza od stałej jego hydrolizy, więc odczyn roztworu jest zasadowy. W analizie odczynu drugi etap hydrolizy jest pomijany, ponieważ zachodzi on w znacznie mniejszym stopniu, co widać powyżej na podstawie obliczonych stałych hydrolizy.

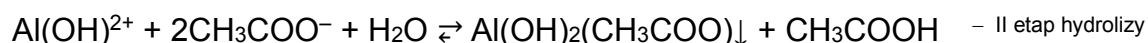
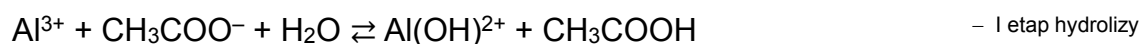
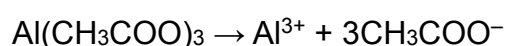
- **KH₂PO₄**



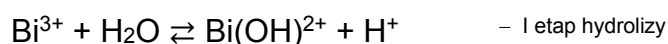
Odczyn roztworu KH₂PO₄: **kwasowy**. Podobnie jak w poprzednim przykładzie anion pochodzi od kwasu H₃PO₄, ale stała dysocjacji H₂PO₄⁻ jest większa od stałej jego hydrolizy, więc odczyn roztworu jest kwasowy. W analizie odczynu proces dysocjacji HPO₄²⁻ (III etap) jest pomijany, ponieważ zachodzi on w znacznie mniejszym stopniu niż dysocjacja H₂PO₄⁻, co widać powyżej na podstawie podanych stałych dysocjacji.

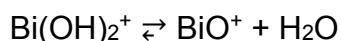
11.2.5. Sole hydrolizujące z wytrąceniem osadu

Niektóre sole pochodzące od słabych zasad mają skłonność do hydrolizowania z wytrąceniem wyraźnie widocznego osadu. W taki sposób hydrolizują między innymi sole cyny, bizmutu, antymonu, niektóre sole glinu, żelaza, chromu czy rtęci. Jeżeli przykładowo kationy Al³⁺ lub Fe³⁺ występują w solach z anionami słabych kwasów, to proces hydrolizy może być daleko posunięty. Będzie o tym decydowała moc odtwarzanego kwasu oraz mała rozpuszczalność drugiego produktu hydrolizy. Typowymi przykładami są tu Al(CH₃COO)₃ oraz Fe(CH₃COO)₃:

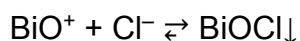


Powstająca hydroksosól jest trudno rozpuszczalna i wytrąca się biały osad. Trzeci etap hydrolizy, prowadzący do otrzymania wodorotlenku nie zachodzi. Analogicznie hydrolizuje Fe(CH₃COO)₃. Powstaje wówczas brązowy osad Fe(OH)₂(CH₃COO). W sposób charakterystyczny przebiega też hydroliza BiCl₃:





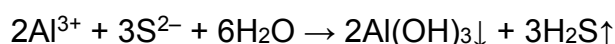
– samorzutne odwodnienie



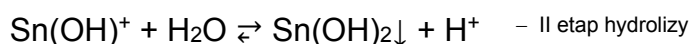
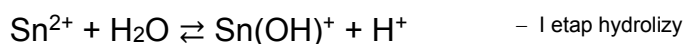
– wytrącenie osadu z anionem wyjściowej soli

Powstający produkt II etapu hydrolizy ulega samorzutnemu odwodnieniu tworząc biały osad BiOCl i III etap hydrolizy nie zachodzi. Podobnie SbCl₃ hydrolizuje do osadu SbOCl (dwa etapy hydrolizy i odwodnienie), a SbCl₅ hydrolizuje do SbO₂Cl (cztery etapy hydrolizy i odwodnienie). Hydrolizie mogą ulegać nie tylko chlorki bizmutu i antymonu, ale także ich połączenia z innymi anionami, dając podobnie wyglądające osady, lecz z innym anionem, np. (SbO)₂SO₄, BiONO₃.

W analizie jakościowej znane są różne przypadki nietrwałości soli spowodowanej hydrolizą. Na przykład z roztworu wodnego soli glinu czy chromu(III) nie można wytrącić osadu siarczków, ponieważ w tych warunkach powstają od razu produkty hydrolizy tych kationów i jonu siarczkowego.



SnCl₂ jest często podawanym przykładem takiego przebiegu procesu hydrolizy, który można interpretować jako klasyczną reakcją odwrotną do reakcji zobojętniania, prowadzącą do wytrącenia osadu Sn(OH)₂:



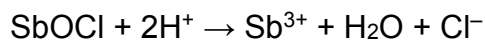
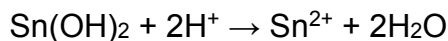
Podobnie klasyczny przebieg reakcji z wytrąceniem osadu wodorotlenku dotyczy soli cyny(IV).

11.3. Czynniki wpływające na przebieg hydrolizy

Czynniki sprzyjającymi hydrolizie jest rozcieńczanie roztworu oraz podwyższona temperatura. Ponieważ hydroliza soli jonowych jest odwracalna i podlega prawu działania mas, odnosząc się do reguły przekory można na nią odpowiednio wpływać.

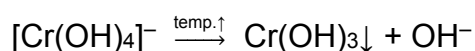
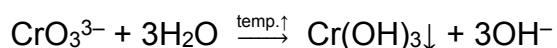
W chemii nieorganicznej często zdarza się, że hydroliza jest zjawiskiem niepożądanym. Przykładowo w przypadku przygotowywania roztworu SnCl₂ lub SbCl₃ obserwuje się wydzielanie osadu (roztwór jest mętny lub z wyraźnym osadem).

Wówczas hydrolizę kationu można cofnąć przez dodanie odpowiedniego mocnego kwasu:



Wyjściowe stałe sole hydrolizujące typu SnCl_2 czy SbCl_3 można też od razu rozpuszczać w kwasie. W ten sposób stabilizuje się roztwory wielu soli, zapobiegając wytrącaniu się w nich osadu jako produktu hydrolizy. Innym przykładem, w którym hydroliza jest niekorzystna i trzeba ją cofnąć, jest wytrącanie węglanów za pomocą $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Na pierwszym etapie hydrolizy tej soli powstają jony HCO_3^- . Jest to zjawisko niepożądane, ponieważ zmniejsza się wówczas stężenie jonów CO_3^{2-} potrzebnych do wytrącenia węglanów. Jednocześnie powstające wodorowęglany są rozpuszczalne w wodzie. Dodatek $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cofa hydrolizę i umożliwia wytrącenie osadu.

W analizie jakościowej są też sytuacje, w których wykorzystuje się hydrolizę. Przykładem jest oddzielanie jonów Cr^{3+} od jonów Al^{3+} i Zn^{2+} przez ogrzewanie mieszaniny chromianów(III), glinianów i cynkanów (środowisko silnie zasadowe), gdzie chromian(III) hydrolizuje z wytrąceniem wodorotlenku chromu(III), a pozostałe jony pozostają w roztworze. W tej sytuacji zapis reakcji hydrolizy może być różny, w zależności od wybranej formy chromianu(III): CrO_2^- lub CrO_3^{3-} (zgodnie z klasyczną teorią kwasów i zasad), albo odpowiednio $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ lub $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (zgodnie z teorią kompleksów):



11.4. Stała i stopień hydrolizy, pH roztworów soli hydrolizujących

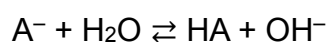
Proces hydrolizy danej soli charakteryzują wielkości podobne do przypadku dysocjacji, czyli stała hydrolizy (K_h) i stopień hydrolizy (β). W związku z tym, że są to wartości liczbowe, bardzo konkretnie pokazują one jak daleko hydroliza jest posunięta. Ponadto możliwe jest obliczenie pH roztworu soli hydrolizującej. Podane wielkości i ich wyprowadzenia są zależne od typu hydrolizy.

11.4.1. Stała hydrolizy (K_h)

Obliczanie stałej hydrolizy, po wyprowadzeniu odpowiednich zależności matematycznych, sprowadza się jedynie do korzystania z podanych w tablicach stałych dysocjacji kwasów i zasad oraz z powszechnie znanej wartości iloczynu jonowego wody ($K_w = 10^{-14}$).

11.4.1.1. Stała hydrolizy anionowej

Hydrolizę anionową można przedstawić następującym ogólnym równaniem reakcji:



Wówczas jej stała równowagi to:

$$K = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]}$$

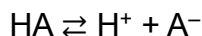
Po przekształceniu:

$$K \cdot [H_2O] = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Iloczyn dwóch stałych K i $[H_2O]$ również jest wielkością stałą i w tym przypadku jest to stała hydrolizy anionu A^- :

$$K_{hA^-} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Dążąc do wyprowadzenia prostego równania pozwalającego obliczyć stałą hydrolizy dowolnego anionu, przyjmijmy, że słaby kwas HA , będący produktem hydrolizy, dysocjuje wg reakcji:



Zatem jego stała dysocjacji to:

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

Biorąc pod uwagę iloczyn jonowy wody i wyprowadzając z niego $[H^+]$:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

a następnie wstawiając je do wyrażenia na K_a mamy:

$$K_a = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_w \cdot [\text{A}^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]} \cdot \frac{1}{[\text{HA}]} = K_w \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]} = \frac{K_w}{\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}} = \frac{K_w}{K_{hA^-}}$$

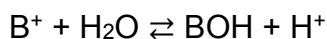
Po przekształceniu:

$$K_{hA^-} = \frac{K_w}{K_a}$$

Stała hydrolizy A^- zależy od rodzaju soli: im sól pochodzi od słabszego kwasu, tym mniejsza wartość stałej dysocjacji tego kwasu (K_a), a większa wartość stałej hydrolizy K_{hA^-} , więc silniejsza hydroliza. **K_{hA^-} nie zależy od stężenia soli**, ale podobnie jak K_w , zależy od temperatury.

11.4.1.2. Stała hydrolizy kationowej

Hydrolizę kationową można przedstawić następującym ogólnym równaniem reakcji:



Wówczas jej stała równowagi to:

$$K = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

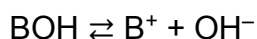
Po przekształceniu:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+]}$$

Iloczyn dwóch stałych K i $[\text{H}_2\text{O}]$ również jest wielkością stałą i w tym przypadku jest to stała hydrolizy kationu B^+ :

$$K_{hB^+} = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+]}$$

Dążąc do wyprowadzenia prostego równania pozwalającego obliczyć stałą hydrolizy dowolnego kationu, przyjmijmy, że słaba zasada BOH będąca produktem hydrolizy dysocjuje wg reakcji:



Zatem jej stała dysocjacji to:

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

Biorąc pod uwagę iloczyn jonowy wody i wyprowadzając z niego $[\text{OH}^-]$:

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

a następnie wstawiając je do wyrażenia na K_b mamy:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{[\text{BOH}]} = \frac{1}{[\text{BOH}]} \cdot \frac{[\text{B}^+] \cdot K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]} \cdot K_w = \frac{K_w}{\frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+]}} = \frac{K_w}{K_{h\text{B}^+}}$$

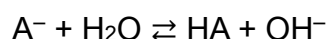
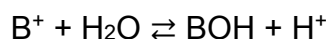
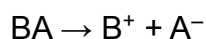
Po przekształceniu:

$$K_{h\text{B}^+} = \frac{K_w}{K_b}$$

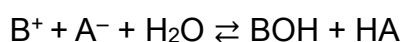
Stała hydrolizy B^+ zależy od rodzaju soli: im sól pochodzi od słabszej zasady, tym mniejsza wartość stałej dysocjacji tej zasady (K_b), a większa wartość stałej hydrolizy $K_{h\text{B}^+}$, więc silniejsza hydroliza. **$K_{h\text{B}^+}$ nie zależy od stężenia soli**, ale podobnie jak K_w , zależy od temperatury.

11.4.1.3. Stała hydrolizy kationowo-anionowej

Dysocjację soli BA, pochodzącej od słabej zasady i słabego kwasu oraz hydrolizę kationu i anionu można przedstawić kolejno następującymi ogólnymi równaniami reakcji:



Sumaryczne równanie hydrolizy przyjmuje postać:



Wówczas stała równowagi tej reakcji to:

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

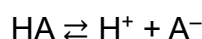
Po przekształceniu:

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

Iloczyn dwóch stałych K i $[\text{H}_2\text{O}]$ również jest wielkością stałą i w tym przypadku jest to stała hydrolizy kationowo-anionowej soli BA:

$$K_{\text{hBA}} = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]}$$

Dążąc do wyprowadzenia prostego równania pozwalającego obliczyć stałą hydrolizy kationowo-anionowej, przyjmijmy, że słaba zasada BOH i słaby kwas HA, będące produktami hydrolizy, dysocjują wg reakcji:



Zatem ich stałe dysocjacji to odpowiednio:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad \text{oraz} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Mnożąc te wartości przez siebie otrzymujemy:

$$K_b \cdot K_a = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}] \cdot [\text{HA}]}$$

Biorąc pod uwagę, że iloczyn jonowy wody to $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ mamy:

$$K_b \cdot K_a = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot K_w}{[\text{BOH}] \cdot [\text{HA}]} = \frac{K_w}{\frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]}} = \frac{K_w}{K_{\text{hBA}}}$$

Po przekształceniu:

$$K_{\text{hBA}} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a}$$

Stała hydrolizy soli AB jest tym większa, im mniejsze są wartości K_b i K_a , czyli im słabsze są zasada i kwas, od których pochodzi sól. **K_{hBA} nie zależy od stężenia soli**, ale podobnie jak K_w , zależy od temperatury.

11.4.2. Stopień hydrolizy (β)

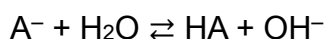
Stopień hydrolizy to wielkość analogiczna do stopnia dysocjacji. Określa stosunek stężenia kationów lub anionów, które uległy hydrolizie (C_h), do początkowego (wyjściowego) stężenia tych jonów, powstałych w wyniku dysocjacji użytej hydrolizującej soli (C_{soli}).

$$\beta = \frac{C_h}{C_{soli}}$$

Obliczanie wartości β , podobnie jak w przypadku stałej hydrolizy, również można sprowadzić do korzystania z wartości stałych dysocjacji kwasów i zasad oraz K_w . Dodatkowo konieczna jest tu znajomość wyjściowego stężenia soli (jonów hydrolizujących), ponieważ stopień hydrolizy, podobnie jak stopień dysocjacji, zależy od stężenia.

11.4.2.1. Stopień hydrolizy anionowej

Przyjmijmy, że hydrolizę anionową można przedstawić następującym ogólnym równaniem reakcji:



Wyjściowe stężenie anionu A^- (przed hydrolizą) użytej soli oznaczmy jako C_{soli} . Zatem można je obliczyć ze wzoru na stężenie molowe, dla którego przyjmijmy, że użyto ilość soli zawierającą 1 mol anionów:

$$C_{soli} = \frac{1}{V}$$

gdzie:

1 – całkowita (początkowa) ilość moli anionów użytej soli równa 1 [mol],

V – objętość roztworu [dm^3].

Po hydrolizie równowagowe stężenia HA oraz OH^- są sobie równe, co wynika ze stechiometrii powyższej reakcji i przyjmijmy, że będą one oznaczone stosunkiem stopnia hydrolizy do objętości roztworu:

$$[HA] = [OH^-] = \frac{\beta}{V}$$

Zatem równowagowe stężenie A^- (po hydrolizie), oznaczane jako $[A^-]$, można obliczyć jako różnicę stężenia początkowego (C_{soli}) oraz stężenia jednego z powstających produktów:

$$[A^-] = C_{\text{soli}} - [HA] = \frac{1}{V} - \frac{\beta}{V} = \frac{1-\beta}{V}$$

Jak przedstawiono wcześniej, stałą hydrolizy anionowej można wyrazić jako:

$$K_{hA^-} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Więc podstawiając założone wielkości:

$$K_{hA^-} = \frac{\frac{\beta}{V} \cdot \frac{\beta}{V}}{\frac{1-\beta}{V}} = \frac{\beta^2}{V^2} \cdot \frac{V}{1-\beta} = \frac{\beta^2}{V \cdot (1-\beta)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta} = C_{\text{soli}} \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta}$$

Z poprzednich rozważań wiemy, że:

$$K_{hA^-} = \frac{K_w}{K_a}$$

więc:

$$\frac{K_w}{K_a} = C_{\text{soli}} \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta}$$

Z powyższego równania, podstawiając wartości znane (K_w , K_a oraz C_{soli}), można obliczyć stopień hydrolizy anionowej, niezależnie czy jego wartość jest duża czy mała. Jeśli natomiast wiadomo, że $\beta \ll 1$ ($\beta \ll 100\%$), czyli w sytuacji, gdy roztwór nie jest zbyt rozcieńczony, to wartość $1-\beta \approx 1$, co upraszcza równanie:

$$\frac{K_w}{K_a} = C_{\text{soli}} \cdot \beta^2$$

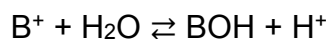
A po przekształceniu ostatecznie:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_{\text{soli}}}}$$

Im mniejsze jest stężenie soli, tym większa jest wartość liczbową β , a to oznacza, że od strony matematycznej stopień hydrolizy anionowej **zwiększa się wraz z rozcieńczeniem** roztworu.

11.4.2.2. Stopień hydrolizy kationowej

Przyjmijmy, że hydrolizę kationową można przedstawić następującym ogólnym równaniem reakcji:



Wyjściowe stężenie kationu B^+ (przed hydrolizą) użytej soli oznaczmy jako C_{soli} . Zatem można je obliczyć ze wzoru na stężenie molowe, dla którego przyjmijmy, że użyto ilość soli zawierającą 1 mol kationów:

$$C_{\text{soli}} = \frac{1}{V}$$

gdzie:

1 – całkowita (początkowa) ilość moli kationów użytej soli równa 1 [mol],

V – objętość roztworu [dm^3].

Po hydrolizie równowagowe stężenia BOH oraz H^+ są sobie równe, co wynika ze stechiometrii powyższej reakcji i przyjmijmy, że będą one oznaczone stosunkiem stopnia hydrolizy do objętości roztworu:

$$[BOH] = [H^+] = \frac{\beta}{V}$$

Zatem równowagowe stężenie B^+ (po hydrolizie), oznaczane jako $[B^+]$, można obliczyć jako różnicę stężenia początkowego (C_{soli}) oraz stężenia jednego z powstających produktów:

$$[B^+] = C_{\text{soli}} - [BOH] = \frac{1}{V} - \frac{\beta}{V} = \frac{1-\beta}{V}$$

Jak przedstawiono wcześniej, stałą hydrolizy kationowej można wyrazić jako:

$$K_{hB^+} = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]}$$

Więc podstawiając założone wielkości:

$$K_{hB^+} = \frac{\frac{\beta}{V} \cdot \frac{\beta}{V}}{\frac{1-\beta}{V}} = \frac{\beta^2}{V^2} \cdot \frac{V}{1-\beta} = \frac{\beta^2}{V \cdot (1-\beta)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta} = C_{\text{soli}} \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta}$$

Z poprzednich rozważań wiemy, że:

$$K_{hB^+} = \frac{K_w}{K_b}$$

więc:

$$\frac{K_w}{K_b} = C_{\text{sol}} \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta}$$

Z powyższego równania, podstawiając wartości znane (K_w , K_b oraz C_{sol}), można obliczyć stopień hydrolizy kationowej, niezależnie czy jego wartość jest duża czy mała. Jeśli natomiast wiadomo, że $\beta \ll 1$ ($\beta \ll 100\%$), czyli w sytuacji, gdy roztwór nie jest zbyt rozcieńczony, to wartość $1-\beta \approx 1$, co upraszcza równanie:

$$\frac{K_w}{K_b} = C_{\text{sol}} \cdot \beta^2$$

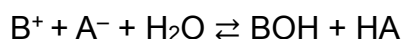
A po przekształceniu ostatecznie:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C_{\text{sol}}}}$$

Im mniejsze jest stężenie soli, tym większa jest wartość liczbową β , a to oznacza, że od strony matematycznej stopień hydrolizy kationowej **zwiększa się wraz z rozcieńczeniem** roztworu.

11.4.2.3. Stopień hydrolizy kationowo-anionowej

Przyjmijmy, że hydrolizę kationowo-anionową można przedstawić następującym ogólnym równaniem reakcji:



Wyjściowe stężenie kationu B^+ oraz anionu A^- (przed hydrolizą) użytej soli oznaczmy jako C_{sol} . Ponadto wiadomo, że oba stężenia są sobie równe, zgodnie ze stechiometrią powyższej reakcji. Zatem można je obliczyć ze wzoru na stężenie molowe, dla którego przyjmijmy, że użyto ilość soli zawierającą 1 mol kationów i 1 mol anionów:

$$C_{\text{sol}} = \frac{1}{V}$$

gdzie:

1 – całkowita (początkowa) ilość moli kationu oraz anionu użytej soli 1 [mol],

V – objętość roztworu [dm³].

Po hydrolizie równowagowe stężenia BOH oraz HA są sobie równe, co wynika ze stechiometrii powyższej reakcji i przyjmijmy, że będą one oznaczone stosunkiem stopnia hydrolizy do objętości roztworu:

$$[\text{BOH}] = [\text{HA}] = \frac{\beta}{V}$$

Zatem równowagowe stężenia B⁺ oraz A⁻ (po hydrolizie), oznaczane jako [B⁺] i [A⁻], można obliczyć jako różnicę stężenia początkowego (C_{soli}) oraz stężenia jednego z powstających produktów:

$$[\text{B}^+] = [\text{A}^-] = C_{\text{soli}} - [\text{BOH}] = \frac{1}{V} - \frac{\beta}{V} = \frac{1-\beta}{V}$$

Jak przedstawiono wcześniej, stałą hydrolizy kationowo-anionowej można wyrazić jako:

$$K_{\text{hBA}} = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]}$$

Więc podstawiając założone wielkości:

$$K_{\text{hBA}} = \frac{\frac{\beta}{V} \cdot \frac{\beta}{V}}{\frac{1-\beta}{V} \cdot \frac{1-\beta}{V}} = \frac{\beta^2}{V^2} \cdot \frac{V^2}{(1-\beta)^2} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}$$

Z poprzednich rozważań wiemy, że:

$$K_{\text{hBA}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}} \cdot K_{\text{a}}}$$

więc:

$$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}} \cdot K_{\text{a}}} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}$$

Z powyższego równania, podstawiając wartości znane (K_w, K_b i K_a), można obliczyć stopień hydrolizy kationowo-anionowej, niezależnie czy jego wartość jest duża czy mała. Jeśli natomiast wiadomo, że $\beta \ll 1$ ($\beta \ll 100\%$), czyli w sytuacji, gdy roztwór nie jest zbyt rozcieńczony, to wartość $1-\beta \approx 1$, co upraszcza równanie:

$$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}} \cdot K_{\text{a}}} = \beta^2$$

A po przekształceniu ostatecznie:

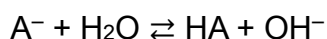
$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot K_a}}$$

W przypadku hydrolizy kationowo-anionowej β nie zależy od stężenia soli, natomiast zależy od stałych dysocjacji kwasu i zasady powstających w wyniku hydrolizy. Im słabszy kwas i zasada, tym większy stopień hydrolizy soli, czyli tym silniejsza hydroliza.

11.4.3. Obliczanie pH roztworów soli hydrolizujących

Ustalenie prostych zależności pomocnych w obliczaniu orientacyjnych wartości pH dla hydrolizy anionowej oraz kationowej wymaga założenia, że hydroliza nie jest procesem dominującym w roztworze (zachodzi w stosunkowo niewielkim stopniu). Wówczas upraszczając można przyjąć, że równowagowe stężenia hydrolizujących anionów $[A^-]$ i kationów $[B^+]$ nie zmieniają się w sposób istotny, zatem dla hydrolizy anionowej $[A^-] \approx C_{\text{soli}}$ oraz dla hydrolizy kationowej podobnie $[B^+] \approx C_{\text{soli}}$.

W **hydrolizie anionowej**, gdzie jednym z produktów są aniony OH^- , wiadomo, że powstają one molowo w takiej samej ilości, jak słaby kwas HA:



Tym samym zachodzi równość $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. Ponadto trzymając się powyższego uproszczonego założenia $[A^-] \approx C_{\text{soli}}$ oraz podstawiając odpowiednio do przedstawionego wcześniej wyrażenia K_{hA^-} mamy:

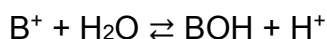
$$K_{\text{hA}^-} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{soli}}}$$

A po przekształceniu:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{hA}^-} \cdot C_{\text{soli}}}$$

Na podstawie $[\text{OH}^-]$ można z łatwością obliczyć pOH, a następnie pH.

Z kolei w **hydrolizie kationowej**, gdzie jednym z produktów są kationy H^+ , wiadomo, że powstają one molowo w takiej samej ilości, jak słaba zasada BOH:



Tym samym zachodzi równość $[\text{BOH}] = [\text{H}^+]$. Ponadto trzymając się powyższego uproszczonego założenia $[\text{B}^+] \approx C_{\text{soli}}$ oraz podstawiając odpowiednio do przedstawionego wcześniej wyrażenia K_{hB^+} mamy:

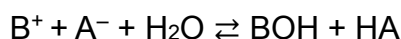
$$K_{\text{hB}^+} = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{soli}}}$$

A po przekształceniu:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{hB}^+} \cdot C_{\text{soli}}}$$

Na podstawie $[\text{H}^+]$ można z łatwością obliczyć pH jako ujemny logarytm.

Uproszczony przypadek obliczania pH dla **hydrolizy kationowo-anionowej** dotyczy sytuacji, kiedy moc kwasu i zasady będących produktami hydrolizy jest zbliżona, a zatem mają one też zbliżone wartości stałych dysocjacji. W takim przypadku słaby kwas HA i słaba zasada BOH powstają tu w ilościach równoważnych:



więc $[\text{BOH}] = [\text{HA}]$, zatem stosunek stężenia jonów OH^- i H^+ jest w przybliżeniu równy 1 i taką samą wartość ma stosunek stałych dysocjacji zasady BOH i kwasu HA:

$$\frac{K_{\text{b}}}{K_{\text{a}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]}$$

Korzystając z iloczynu jonowego wody $K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, można wyprowadzić stężenie OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

A następnie wstawić je do założonych stosunków:

$$\frac{K_{\text{b}}}{K_{\text{a}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{\frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]^2}$$

Po przekształceniu:

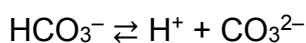
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} \cdot K_{\text{a}}}{K_{\text{b}}}}$$

Wynika stąd, że jeżeli stałe dysocjacji powstającego słabego kwasu i słabej zasady mają zbliżone wartości, to $[H^+]$ jest bliskie $\sqrt{K_w}$, a pH roztworu jest bliskie 7. Tego typu przypadkiem jest hydroliza CH_3COONH_4 .

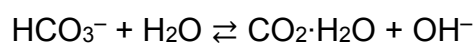
Obliczanie pH w przypadku hydrolizy wodorosoli wymaga odrębnej analizy. W ramach zarysowania sytuacji skupmy się tylko na **hydrolizie wodorosoli mocnych zasad**. Jak wiadomo, w roztworach tego typu soli zachodzą jednocześnie procesy dysocjacji i hydrolizy. Przykładowo w roztworze $NaHCO_3$ mamy:



A następnie:



dysocjacja



hydroliza

Znając wyrażenia stałej dysocjacji HCO_3^- , stałej jego hydrolizy oraz iloczyn jonowy wody, ponadto wiedząc, że suma ładunków jonów dodatnich w roztworze jest równa sumie ładunków jonów ujemnych, można wyprowadzić wzór na stężenie kationów wodoru w takim roztworze. W przypadku $NaHCO_3$ wzór ten ma postać:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

gdzie K_{a1} i K_{a2} to stałe kolejnych etapów dysocjacji kwasu, od którego pochodzi ta sól (H_2CO_3). Powyższa zależność dotyczy ogólnie wodorosoli zawierających wodorooanion z pierwszego etapu dysocjacji kwasu, np.: $NaHSO_3$, $NaHS$, NaH_2PO_4 , NaH_2AsO_4 . Z kolei w przypadku Na_2HPO_4 wzór przyjmie postać:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

gdzie K_{a2} i K_{a3} to stałe drugiego i trzeciego etapu dysocjacji kwasu H_3PO_4 , od którego pochodzi Na_2HPO_4 . Ta zależność dotyczy w ogólnym ujęciu wodorosoli zawierających wodorooanion z drugiego etapu dysocjacji kwasu. Widać więc, że stężenie jonów H^+ w roztworach wodorosoli, a tym samym pH tych roztworów, nie zależy od stężenia soli, lecz od wartości stałych dysocjacji odpowiednich etapów procesu. Aby równania były stosowalne należy założyć, że w przypadku wodorosoli zawierających wodorooanion z pierwszego etapu dysocjacji kwasu stężenie soli jest znacznie większe od K_{a1} , a w przypadku wodorosoli zawierających wodorooanion z drugiego etapu dysocjacji kwasu stężenie soli jest znacznie większe od K_{a2} .

Rozpuszczalność i strącanie

12.1. Proces rozpuszczania i towarzyszące mu efekty

Rozpuszczanie jest procesem fizycznym, polegającym na przeprowadzeniu substancji do roztworu bez zmiany jej składu chemicznego. Skutkiem rozpuszczenia się związku jest powstanie co najmniej dwuskładnikowej mieszaniny jednorodnej nazywanej roztworem. Składników roztworu nie można rozdzielić mechanicznie, ale jest to możliwe po zastosowaniu niektórych metod fizycznych, np. poprzez krystalizację lub ekstrakcję. W wyniku tych procesów możemy odzyskać niezmienny związek, który wcześniej rozpuszczono. Składnik występujący w roztworze w największej ilości nazywany jest rozpuszczalnikiem. Zarówno substancja rozpuszczana jak i rozpuszczalnik mogą mieć różny stan skupienia. Istnieją przykładowo roztwory ciał stałych w gazach, gazów w innych gazach, cieczy w ciałach stałych itd., jednak w pracy laboratoryjnej najczęściej mamy do czynienia z roztworami ciał stałych lub cieczy w cieczach.

Podczas rozpuszczania substancji stałej w ciekłym rozpuszczalniku następuje niszczenie sieci krystalicznej i solwatowanie cząsteczek lub jonów substancji przez cząsteczki rozpuszczalnika, z czego bezpośrednio wynika też dysocjacja elektrolityczna. Wskutek przyciągania elektrostatycznego między jonami kryształu a dipolami cząsteczek wody, następuje osłabienie wiązań wewnątrzkryształicznych, hydratacja jonów i w rezultacie rozpad kryształu na jony z otórką hydratacyjną. Dodatkowo często tworzą się też akwakompleksy. Na rozpuszczalność danej substancji wpływa więc zarówno energia sieci krystalicznej, z której wzrostem rozpuszczalność maleje, jak i energia hydratacji jonów, z której wzrostem rozpuszczalność rośnie.

Podczas rozpuszczania substancji mogą występować różne zjawiska fizykochemiczne wykraczające poza prostą zmianę stanu skupienia i utworzenie mieszaniny jednorodnej. Poniżej zostały po krótkce scharakteryzowane najważniejsze efekty towarzyszące procesowi rozpuszczania.

• Efekty termiczne

Rozpuszczanie może być procesem **endotermicznym** i następuje wówczas obniżenie temperatury powstającego roztworu (pochłanianie ciepła). Endotermicznie często rozpuszczają się w wodzie sole nieorganiczne, np. KCl czy Na₂SO₄. Z kolei w przypadku **egzotermicznym** temperatura roztworu wzrasta (ciepło wydzielą się). Typowym przykładem rozpuszczania egzotermicznego jest mieszanie z wodą mocnych kwasów lub zasad, ale także przykładowo soli Al₂(SO₄)₃.

Niszczanie sieci krystalicznej, w tym dysocjacja w przypadku elektrolitów, wymaga dostarczenia energii (E_1) i wówczas układ pobiera ją z otoczenia. Z kolei w wyniku solwatacji, w tym hydratacji cząsteczek lub jonów, uwolnionych do roztworu po rozpuszczeniu substancji, energia najczęściej wydzielą się (E_2). Zatem jeśli:

- $E_1 > E_2$, to rozpuszczanie jest procesem endotermicznym,
- $E_1 < E_2$, to rozpuszczanie jest procesem egzotermicznym,
- $E_1 \approx E_2$, to zmiana temperatury roztworu w wyniku rozpuszczania substancji nie jest wyraźnie odczuwalna, jak przykładowo przy rozpuszczaniu NaCl w wodzie.

Efekty termiczne można wyrazić również w sposób termodynamiczny. Wówczas przyjmuje się, że całkowita zmiana entalpii rozpuszczania jest sumą energii zużytej na rozerwanie sieci krystalicznej oraz energii uwolnionej w trakcie solwatacji (hydratacji) cząsteczek lub jonów:

$$\Delta H_{\text{rozpuszczania}} = \Delta H_{\text{sieci}} + \Delta H_{\text{solwatacji}}$$

Jeżeli:

- $\Delta H_{\text{sieci}} > 0$, to do zniszczenia sieci krystalicznej energia jest potrzebna (proces endotermiczny),
- $\Delta H_{\text{solwatacji}} < 0$, to podczas otaczania cząsteczek rozpuszczalnikiem energia jest wydzielana (proces egzotermiczny).

• Kontrakcja objętości

Efekt kontrakcji objętości to zjawisko polegające na zmianie objętości mieszaniny w porównaniu do sumy objętości składników przed zmieszaniem. Można wymienić tu kilka możliwych przyczyn, takich jak tworzenie nowych oddziaływań międzycząsteczkowych (przede wszystkim wiązań wodorowych), reorganizacja

upakowania (uporządkowania) cząsteczek w roztworze, czy też zachodząca reakcja chemiczna (wydzielanie gazów).

O kontrakcji najczęściej mówi się w kontekście mieszania dwóch cieczy, gdzie objętość jednorodnej mieszaniny jest mniejsza niż suma objętości składników mierzonych osobno. Typowym przykładem jest mieszanina bezwodnego etanolu i wody: zmieszanie 50 cm^3 etanolu z 50 cm^3 wody daje około $96\text{--}97\text{ cm}^3$ mieszaniny, zamiast oczekiwanych 100 cm^3 . Efekt kontrakcji objętości należy uwzględniać m.in. podczas przygotowywania roztworów o określonych stężeniach i w bilansach cieplnych.

- **Zmiana gęstości**

Zakładając stałą temperaturę gęstość roztworu jest zwykle większa od gęstości samego rozpuszczalnika i przeważnie rośnie wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej, choć zależy to od typu substancji. W $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gęstość wody wynosi dokładnie $0,9982\text{ g/cm}^3$. Sporządzając w tej samej temperaturze wodne roztwory przykładowo o stężeniu 30%, dla wybranych substancji otrzymamy gęstości: HCl $1,1493\text{ g/cm}^3$; HNO_3 $1,1800\text{ g/cm}^3$; H_2SO_4 $1,2185\text{ g/cm}^3$; NaOH $1,3279\text{ g/cm}^3$; $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ $0,8920\text{ g/cm}^3$. Można zauważyć, że dla każdej substancji gęstość roztworu, mimo jednakowego stężenia procentowego (masowego), jest inna. W przypadku $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ jest ona w tym zestawieniu wyjątkowo mniejsza od gęstości czystego rozpuszczalnika.

- **Efekty koligatywne**

Rozpuszczenie substancji w rozpuszczalniku wpływa na właściwości fizyczne otrzymanej mieszaniny. Efekty koligatywne to takie, które zależą wyłącznie od liczby cząsteczek rozpuszczonej substancji (czyli molalności), a nie od charakteru chemicznego substancji. Typowe efekty koligatywne to obniżenie temperatury krzepnięcia, czyli **efekt krioskopowy** oraz podwyższenie temperatury wrzenia, czyli **efekt ebulioskopowy** (oba obserwowane w porównaniu do czystego rozpuszczalnika). Ponadto do grupy tych efektów można zaliczyć obniżenie prężności pary nad roztworem oraz zmianę ciśnienia osmotycznego. Efekty koligatywne mają znaczenie m.in. w oznaczaniu mas molowych oraz w technologii roztworów izotonicznych.

- **Efekty termodynamiczne**

Rozpuszczanie należy rozpatrywać także w kontekście zmian energii swobodnej Gibbsa, mówiącej o samorzutności procesu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

gdzie:

ΔG – zmiana energii swobodnej Gibbsa,

ΔH – zmiana entalpii,

T – temperatura,

ΔS – zmiana entropii.

Rozpuszczanie zachodzi spontanicznie gdy $\Delta G < 0$. Oznacza to, że proces może przebiegać samorzutnie nawet wtedy, gdy entalpia rozpuszczania jest dodatnia ($\Delta H > 0$), o ile towarzyszy mu wystarczająco duży wzrost entropii (ΔS) i temperatury.

12.2. Rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności

Ilość substancji, jaką można rozpuścić w danej porcji rozpuszczalnika **w konkretnej temperaturze** jest ograniczona i w zależności od użytej ilości związku, możemy otrzymać jeden z poniższych typów roztworów.

- **Nienasycony** – czyli taki, w którym można rozpuścić jeszcze więcej substancji.
- **Nasycony** – czyli taki, w którym nie można rozpuścić kolejnej porcji związku. Jeśli jest to układ heterogeniczny typu osad-roztwór, to roztwór nasycony znajduje się zawsze w dynamicznej równowadze z osadem.
- **Przesycony** – czyli niestabilny roztwór, w którym rozpuszczono więcej substancji niż w roztworze nasyconym, przykładowo poprzez sporządzenie roztworu w podwyższonej temperaturze, a następnie ochłodzenie go. Zwykle pod wpływem bodźca inicjującego proces krystalizacji następuje w nim wytrącenie nadmiaru substancji rozpuszczonej i przejście w roztwór nasycony. W naczyniu widoczny jest wtedy roztwór będący roztworem nasyconym oraz osad będący nadmiarem substancji rozpuszczonej.

Przykładem farmaceutycznego wykorzystania roztworu nasyconego może być farmakopealna woda wapienna (*Aqua calcis*), która jest nasyconym roztworem

wodorotlenku wapnia w wodzie. Ma ona odczyn zasadowy, wykazuje działanie słabo antyseptyczne, ściągające i osuszające. Stosowana jest w recepturowych maściach, roztworach i zawiesinach do użytku zewnętrznego.

Rozpuszczalność związków co do wartości liczbowych jest określana w zależności od tego, jak dobrze związek jest rozpuszczalny. Dla związków dobrze rozpuszczalnych stosuje się klasyczne pojęcie rozpuszczalności. Z kolei wielkością charakterystyczną dla związków trudno rozpuszczalnych jest iloczyn rozpuszczalności. Ponadto w przypadku obu tych rodzajów związków można podawać wartość rozpuszczalności molowej.

12.2.1. Rozpuszczalność i rozpuszczalność molowa

Rozpuszczalność to wielkość pozwalająca określić maksymalną ilość danej substancji, jaka może się rozpuścić w określonym rozpuszczalniku w danej temperaturze, czyli jest to ilość substancji potrzebna do uzyskania roztworu nasyconego. Klasycznie wyraża się ją w gramach na 100 g rozpuszczalnika:

$$r = \frac{m_s}{m_{r-ka}} \left[\frac{g}{100 g} \right]$$

gdzie:

r – rozpuszczalność,

m_s – masa substancji [g],

m_{r-ka} – masa rozpuszczalnika [100 g].

Zależność rozpuszczalności związków od temperatury jest często przedstawiana na wykresach zwanych krzywymi rozpuszczalności (patrz tablice).

Gdy rozpuszczalność zostanie wyrażona w molach na litr rozpuszczalnika, mówimy o **rozpuszczalności molowej**:

$$s = \frac{n}{V_{r-ka}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

s – rozpuszczalność molowa,

n – liczba moli substancji [mol],

V_{r-ka} – objętość rozpuszczalnika [dm^3].

Należy zwrócić uwagę na podobieństwo jednostek rozpuszczalności molowej [mol/dm³] i stężenia molowego [mol/dm³]. Mimo takiej samej jednostki, w pierwszym przypadku liczba moli odnosi się do objętości rozpuszczalnika, a w drugim do objętości całego roztworu.

Substancje chemiczne wykazują zróżnicowaną rozpuszczalność w danym rozpuszczalniku. Można je podzielić na bardzo dobrze, dobrze, umiarkowanie, trudno i bardzo trudno rozpuszczalne, podając dla danych przedziałów odpowiednie zakresy rozpuszczalności. Nie ma związków całkowicie nierozpuszczalnych. W przypadku substancji bardzo dobrze rozpuszczalnej w wodzie (np. KCl), jej ilość niezbędna do uzyskania roztworu nasyconego jest stosunkowo duża, niekiedy nawet przekraczająca ilość samego rozpuszczalnika. Kolejne porcje soli dodawanej do wody powodują zwiększenie objętości roztworu, a więc jej rozpuszczalność molowa nie będzie zbliżona do stężenia molowego roztworu nasyconego, ponieważ objętość użytego rozpuszczalnika nie pokrywa się z objętością uzyskanego roztworu nasyconego. W przypadku substancji trudno rozpuszczalnej (np. AgCl), roztwór nasycony otrzymujemy już po dodaniu bardzo małej, wręcz znikomej ilości soli do wody. Objętość roztworu nasyconego jest wtedy niemal taka sama, jak objętość użytego rozpuszczalnika. Wówczas uznaje się, że stężenie molowe roztworu nasyconego jest w przybliżeniu równe rozpuszczalności molowej związku:

- dla związków dobrze rozpuszczalnych:

$$C = \frac{n}{V_{r-ru}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] \neq s = \frac{n}{V_{r-ka}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

- dla związków trudno rozpuszczalnych:

$$C = \frac{n}{V_{r-ru}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] \approx s = \frac{n}{V_{r-ka}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

C – stężenie molowe,

n – liczba moli substancji [mol],

V_{r-ru} – objętość roztworu [dm³],

s – rozpuszczalność molowa,

V_{r-ka} – objętość rozpuszczalnika [dm³].

12.2.2. Iloczyn rozpuszczalności

Rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych bardzo często wyrażana jest w postaci **iloczynu rozpuszczalności**. Jest to iloczyn stężeń jonów podniesionych do odpowiednich potęg, zależnych od typu stechiometrycznego substancji trudno rozpuszczalnej, przy czym **stężenia te zawsze dotyczą roztworu nasyconego**, pozostającego w równowadze z osadem. W roztworze takim ustala się równowaga dynamiczna, a więc w danej chwili tyle samo osadu rozpuszcza się i przechodzi do roztworu, ile jonów strąca ponownie osad. Możemy to wyrazić zapisując ogólne równanie reakcji oraz stałą równowagi reakcji rozpuszczania (dysocjacji) związku A_xB_y :



$$K = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_xB_y]}$$

Ponieważ substancja nierozpuszczona (niezdysocjowana) stanowi fazę stałą, jej stężenie, czyli $[A_xB_y]$, również jest wielkością stałą. Możemy więc przekształcić powyższy wzór w następujący sposób:

$$K \cdot [A_xB_y] = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

Iloczyn dwóch stałych K i $[A_xB_y]$ jest zatem również wielkością stałą. Oznacza się go symbolem **K_{so}** (lub: K_s , K_{sp} , I_r) i nazywa **iloczynem rozpuszczalności** danego związku trudno rozpuszczalnego:

$$K_{so} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

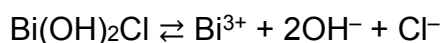
Prześledźmy przykład siarczku antymonu(III):



$$K = \frac{[Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3}{[Sb_2S_3]} \Rightarrow K \cdot [Sb_2S_3] = [Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$$

$$K_{so} = [Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$$

oraz przykład związku zawierającego trzy różne rodzaje jonów:



$$K = \frac{[Bi^{3+}][OH^-]^2[Cl^-]}{[Bi(OH)_2Cl]} \Rightarrow K \cdot [Bi(OH)_2Cl] = [Bi^{3+}][OH^-]^2[Cl^-]$$

$$K_{so} = [Bi^{3+}][OH^{-}]^2 [Cl^{-}]$$

Iloczyn rozpuszczalności dotyczy roztworu nasyconego i jest wielkością stałą, zależną od rozpuszczalnika, związku trudno rozpuszczalnego (w tym jego typu stechiometrycznego), siły jonowej roztworu oraz temperatury. Wartości K_{so} podawane w tablicach dotyczą najczęściej środowiska wodnego, temperatury 25 °C i siły jonowej $I = 0$. Wyznacza się je metodami fizykochemicznymi i najczęściej przedstawia w formie pK_{so} , czyli ujemnego logarytmu dziesiętnego z K_{so} :

$$pK_{so} = -\log(K_{so})$$

Zatem aby obliczyć wartość K_{so} :

$$K_{so} = 10^{-pK_{so}}$$

Dokładniejsze przedstawienie iloczynu rozpuszczalności powinno zamiast stężeń uwzględniać aktywności jonów. Mamy wówczas do czynienia z termodynamicznym iloczynem rozpuszczalności (K_{so}^a):

$$K_{so}^a = [A^{y+}]^x \cdot (f_{A^{y+}})^x \cdot [B^{x-}]^y \cdot (f_{B^{x-}})^y$$

gdzie:

K_{so}^a – termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności,

$f_{A^{y+}}$ – współczynnik aktywności jonów A^{y+} ,

$f_{B^{x-}}$ – współczynnik aktywności jonów B^{x-} .

W przypadku związków trudno rozpuszczalnych ilość jonów w roztworze nasyconym jest na tyle mała, że współczynniki ich aktywności są zbliżone do jedności i nie popełnimy dużego błędu wstawiając do wzoru na K_{so} same stężenia jonów.

Porównując wartości K_{so} różnych związków, ale o jednakowym ilościowo składzie jonowym (typie stechiometrycznym), np. AgCl z BaSO₄ (typy AB) lub PbI₂ z Mg(OH)₂ (typy AB₂), możemy ocenić, który z nich jest lepiej rozpuszczalny. **Im mniejsza wartość K_{so} , tym trudniej rozpuszczalny związek.** Jeżeli chcemy dokonać takiego porównania dla związków o odmiennym ilościowo składzie jonowym (typie stechiometrycznym), np. PbCl₂ i Bi(OH)₃ (typ AB₂ i AB₃), to konieczne jest **obliczenie i porównanie ich rozpuszczalności molowych (s)**. Konieczność ta zachodzi, ponieważ iloczyn rozpuszczalności zależy od typu stechiometrycznego. Z kolei rozpuszczalność molowa, która dla związków trudno rozpuszczalnych

w założeniu jest równoznaczna ze stężeniem molowym roztworu nasyconego, staje się niezależna od typu stechiometrycznego – **im większe stężenie nasyconego roztworu ($C \approx s$), tym związek jest lepiej rozpuszczalny**. Prześledźmy wyprowadzanie rozpuszczalności molowej dla wybranych typów stechiometrycznych:

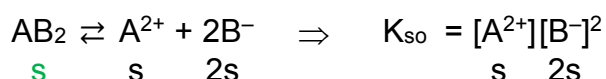
- **typ AB**, np. AgCl, FePO₄, BaSO₄:



$$K_{so} = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{so}} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

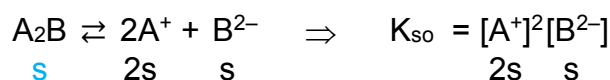
- **typ AB₂**, np. CaF₂, Ni(OH)₂, Sr(IO₃)₂:



$$K_{so} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{so}}{4}} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

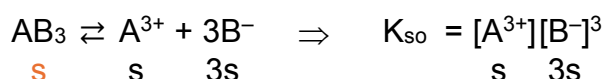
- **typ A₂B**, np. Ag₂S, Ag₂SO₄, Tl₂CrO₄:



$$K_{so} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{so}}{4}} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

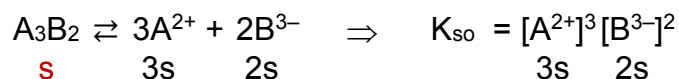
- **typ AB₃**, np. BiI₃, Fe(OH)₃, Ce(IO₃)₃:



$$K_{so} = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{so}}{27}} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

- **typ A_3B_2** , np. $Pb_3(PO_4)_2$, $Cu_3(AsO_4)_2$, $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:



$$K_{so} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{so}}{108}} \quad [mol/dm^3]$$

Warto zauważyć, że typy stechiometryczne AB_2 oraz A_2B ostatecznie prowadzą do tego samego wyrażenia pozwalającego obliczyć s . Podobnie byłoby w przypadku AB_3 i A_3B , a także A_3B_2 i A_2B_3 .

12.2.3. Iloczyn rozpuszczalności a wytrącenie osadu

W kontekście wytrącania osadów pojęciem bardziej ogólnym od iloczynu rozpuszczalności jest iloczyn jonowy. Rozpatrywanie wartości iloczynu jonowego jest szczególnie przydatne kiedy chcemy sprawdzić czy po zmieszaniu roztworów w danych warunkach osad będzie miał szansę się wytrącić. **Iloczyn jonowy** (I_j lub K_{jon}) to iloczyn stężeń jonów podniesionych do odpowiednich potęg, zależnych od typu stechiometrycznego wytrącanej substancji trudno rozpuszczalnej, przy czym chodzi tu o stężenia teoretyczne, uzyskane po zmieszaniu roztworów, najczęściej celem wytrącenia osadu. W praktyce obliczeniowej zarówno wzór wyrażający iloczyn rozpuszczalności, jak i wzór wyrażający iloczyn jonowy dla danego związku, są takie same. Jednak iloczyn rozpuszczalności dotyczy zawsze stężeń jonów w roztworze nasyconym, a obliczając iloczyn jonowy stężenia mogą być różne i zależne od tego jakie roztwory (o jakich stężeniach i w jakiej ilości) zostały zmieszane. Zatem jeżeli:

- $I_j < K_{so}$, to osad nie wytrąca się, a roztwór substancji trudno rozpuszczalnej jest nienasycony,
- $I_j = K_{so}$, to osad nie wytrąca się, ale roztwór jest nasycony,
- $I_j > K_{so}$, to osad wytrąca się, a nad osadem występuje roztwór nasycony danej substancji trudno rozpuszczalnej będącej w osadzie.

Jeżeli występuje nadmiar stechiometryczny jednego z jonów tworzących osad, to roztwór nasycony związku trudno rozpuszczalnego w przypadku c) ma stężenie niższe

niż w przypadku b), ze względu na efekt wspólnego jonu, o którym będzie mowa w dalszej części rozdziału.

12.3. Czynniki wpływające na rozpuszczanie i rozpuszczalność

Szybkość procesu rozpuszczania, jak i sama rozpuszczalność związków, zależą przede wszystkim od **rodzaju substancji** rozpuszczanej, w tym jej odmiany polimorficznej czy stopnia uwodnienia, a także użytego **rozpuszczalnika** (m.in. jego polarności). Poprzez **rozdrobnienie**, **mieszanie** lub zmianę temperatury możemy przyspieszyć rozpuszczanie. Wiele czynników wpływa również na zwiększenie lub zmniejszenie samej rozpuszczalności związku. Jednym z nich jest właśnie **temperatura**. Najczęściej jej wzrost powoduje zwiększenie rozpuszczalności substancji, co często wykorzystuje się podczas sporządzania różnorodnych roztworów. Przykładowo w technologii postaci leków podwyższonej temperatury wymaga przygotowanie recepturowego syropu prostego (*Sirupus simplex*), czyli stężonego wodnego roztworu sacharozy, wykorzystywanego do korygowania smaku doustnych postaci leków. Wyjątek stanowią sytuacje, w których rozpuszczanie jest procesem egzotermicznym, wówczas ogrzewanie zmniejsza rozpuszczalność związku.

12.3.1. Efekt wspólnego jonu i efekt solny

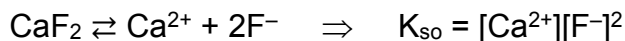
Jednym z możliwych czynników wpływających na zmniejszenie lub zwiększenie rozpuszczalności jest obecność jonów w roztworze i związane z tym efekty: wspólnego jonu oraz solny.

- **Efekt wspólnego jonu**

Efekt wspólnego jonu to zmniejszenie rozpuszczalności związku wywołane obecnością w roztworze jonów wspólnych z osadem. Ma on związek ze stałością iloczynu rozpuszczalności. Jeżeli zwiększymy stężenie jednego rodzaju jonów nad osadem, to stężenie drugiego musi zmaleć tak, aby została zachowana wartość K_{so} . Inaczej mówiąc, wzrost stężenia jonów nad osadem, zgodnie z regułą przekory przesuwą równowagę dysocjacji w lewo, w kierunku wydzielania osadu, czyli zmniejszenia jego rozpuszczonej ilości.

Rozważmy przykład rozpuszczania osadu CaF_2 w: wodzie, roztworze NaF oraz roztworze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

- W przypadku wody rozpuszczanie i dysocjacja przebiegają bez zakłóceń:



Rozpuszczalność CaF_2 można zatem obliczyć w sposób klasyczny, jak omówiono wcześniej (typ stechiometryczny AB_2):

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{so}}}{4}} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

- W przypadku rozpuszczania w roztworze NaF obecne w nim jony wspólne F^- przesuwają równowagę dysocjacji w lewo (reguła przekory), czyli w stronę przeciwną do dysocjacji (rozpuszczania):



Rozpuszczalność CaF_2 wskutek tego spada i zmniejsza się stężenie jonów Ca^{2+} , tak by wartość K_{so} pozostała stała. Można wówczas w uproszczeniu powiedzieć, że **w przypadku efektu wspólnego jonu wyznacznikiem rozpuszczalności jest stężenie jonu niewspólnego**:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{so}}}{[\text{F}^-]^2}$$

Jony Ca^{2+} powstają w dysocjacji CaF_2 w stosunku 1:1, więc $[\text{Ca}^{2+}]$ interpretujemy jako rozpuszczalność CaF_2 (mol/dm^3) w roztworze NaF o danym stężeniu molowym. Ta rozpuszczalność będzie mniejsza od rozpuszczalności w wodzie, pod warunkiem, że stężenie F^- z roztworu NaF będzie większe od stężenia F^- w nasyconym wodnym roztworze CaF_2 .

- W przypadku rozpuszczania w roztworze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ obecne w nim jony wspólne Ca^{2+} przesuwają równowagę dysocjacji w lewo, podobnie jak robił to NaF . Rozpuszczalność CaF_2 ponownie spada, lecz tym razem zmniejsza się stężenie jonów F^- , tak by wartość K_{so} pozostała stała, więc jonem niewspólnym, który wyznacza rozpuszczalność jest F^- :

$$[\text{F}^-]^2 = \frac{K_{\text{so}}}{[\text{Ca}^{2+}]} \Rightarrow [\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{so}}}{[\text{Ca}^{2+}]}}$$

Jony F^- powstają w dysocjacji CaF_2 w stosunku 1:2, dlatego rozpuszczalność CaF_2 (mol/dm^3) w roztworze $Ca(NO_3)_2$ o danym stężeniu molowym będzie wynosiła $\frac{1}{2}[F^-]$. Ta rozpuszczalność będzie mniejsza od rozpuszczalności w wodzie, pod warunkiem, że stężenie Ca^{2+} z roztworu $Ca(NO_3)_2$ będzie większe od stężenia Ca^{2+} w nasyconym wodnym roztworze CaF_2 .

Dla występującego efektu wspólnego jonu w typowych obliczeniach pomija się stężenia jonów wspólnych pochodzących od związku trudno rozpuszczalnego, gdyż najczęściej mają one na tyle niskie wartości, że nie wpływają na wynik. Bazując na powyższych przykładach, dla rozpuszczania CaF_2 w NaF pomija się stężenie F^- pochodzące z CaF_2 , a dla rozpuszczania w $Ca(NO_3)_2$ pomija się stężenie Ca^{2+} pochodzące z CaF_2 . Tym samym korzysta się jedynie ze stężeń jonów wspólnych pochodzących z roztworu, w którym związek jest rozpuszczany.

Effekt wspólnego jonu wykorzystuje się podczas reakcji strąceniowych, kiedy to używa się nadmiaru odczynnika strącającego i przemywa wytrącony osad roztworem zawierającym jon wspólny z osadem, np. strącony osad siarczków przemywa się roztworem zawierającym jony siarczkowe, a nie wodą destylowaną. Nadmiar odczynnika strącającego nie może być jednak za duży, ponieważ można uzyskać efekt odwrotny, czyli zwiększenie rozpuszczalności osadu. Przyczyną może być tu efekt solny lub tworzenie kompleksów.

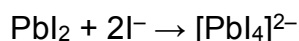
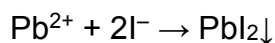
- **Efekt solny**

Efekt solny to zwiększenie rozpuszczalności związku o budowie jonowej, wywołane obecnością w roztworze jonów elektrolitu, który może, ale nie musi, mieć wspólny jon z osadem. Ma to związek ze wzrostem siły jonowej w roztworze. Na skutek oddziaływań jonów zmniejszają się ich współczynniki aktywności, a więc zachowanie stałej wartości K_{so} wymaga zwiększenia stężeń jonów, co następuje poprzez zwiększenie rozpuszczalności osadu, zgodnie z podanym wcześniej wyrażeniem termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności (K_{so}^a).

12.3.2. Rozpuszczanie a inne czynniki

W niektórych przypadkach dodatkowym procesem, jaki może powodować zwiększenie rozpuszczalności związku jest **reakcja kompleksowania**. Ma ona

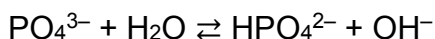
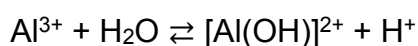
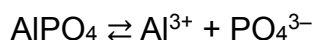
znaczenie wtedy, kiedy kation występujący w osadzie ma mniejszą niż jego maksymalna liczbę koordynacyjną. Przykładem może być rozpuszczanie osadu jodku ołowiu(II) w roztworze jodku potasu:



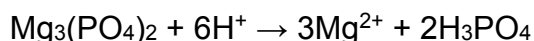
Zwiększenie rozpuszczalności poprzez kompleksowanie może nastąpić nie tylko w następstwie dodania nadmiaru jonu wspólnego, ale również innego związku kompleksującego kation występujący w osadzie. Przykładem może być reakcja rozpuszczania chlorku srebra(I) w roztworze amoniaku:



Rozpuszczalność niektórych związków trudno rozpuszczalnych wzrasta samorzutnie w wyniku **reakcji hydrolizy**. Jon lub jony związku reagują z wodą, wskutek czego ich stężenie maleje, a więc roztwór względem tych jonów staje się nienasycony. Aby powrócić do stanu równowagi następuje rozpuszczenie dodatkowej ilości substancji. Przykładem może być hydroliza ortofosforanu(V) glinu:



Ważnym czynnikiem wpływającym na zmianę rozpuszczalności związków jest **odczyn roztworu**. W przypadku trudno rozpuszczalnej soli słabego kwasu, zakwaszenie roztworu spowoduje wiązanie anionów w niezdisocjowane cząsteczki kwasu, od którego pochodzi sól. Zmniejszenie stężenia anionów przesunie równowagę reakcji rozpuszczania w prawo, czyli więcej soli ulegnie rozpuszczeniu. Kwas użyty do zakwaszenia środowiska musi być mocniejszy od kwasu tworzącego trudno rozpuszczalną sól. Przykładem może być rozpuszczenie ortofosforanu(V) magnezu w kwasie azotowym(V):

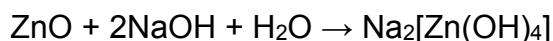
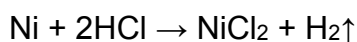


Podobnie jest w przypadku trudno rozpuszczalnej soli słabej zasady. Alkalizacja przy użyciu mocniejszej zasady może spowodować rozpuszczenie większej ilości soli. Przykładem może być rozpuszczenie chloranu(VII) amonu w roztworze NaOH:



Wpływ pH na rozpuszczalność związków ma duże znaczenie w farmacji. Od odczynu środowiska w jakim znajduje się substancja lecznicza zależy czy ulegnie ona rozpuszczeniu oraz dalszym procesom farmakokinetycznym. Związki o charakterze słabych zasad (np. alkaloidy, jak przykładowo kofeina) lepiej rozpuszczają się w środowisku kwasowym. Obniżenie pH powoduje wzrost stopnia dysocjacji i zwiększenie ich rozpuszczalności. W przypadku substancji o charakterze słabych kwasów (np. kwas acetylosalicylowy) rozpuszczalność wzrasta wraz ze wzrostem pH środowiska. Wiedząc o tej zależności można w odpowiedni sposób przygotowywać postaci leku, uwalniające substancje lecznicze w odpowiednim miejscu w organizmie.

Kończąc tematykę rozpuszczania warto podkreślić, że jeżeli przeprowadzeniu substancji stałej do roztworu towarzyszy zajście reakcji chemicznej, w wyniku której powstaje nowy związek chemiczny, to formalną nazwą tego procesu jest **roztwarzanie**. Przykładami są tu wymienione wcześniej reakcje kompleksowania, rozpuszczanie w kwasie lub zasadzie. Do roztwarzania zalicza się także przeprowadzanie metalu lub tlenku metalu do roztworu za pomocą kwasu, zasady czy wody. Przykładowo:



Procesy związane z roztwarzaniem w języku codziennym są często określane mianem rozpuszczania, jednak należy mieć świadomość, że nie jest to merytorycznie poprawne. Słów „rozpuszczanie” i „roztwarzanie” należy w języku formalnym używać z rozważą.

12.4. Osady

12.4.1. Wytrącanie osadów

Wytrącanie osadów trudno rozpuszczalnych ma bardzo duże znaczenie w chemii analitycznej, w tym w zakresie analizy substancji leczniczych. W chemii

analitycznej jakościowej reakcje strąceniowe wykorzystuje się do selektywnego rozdzielania i wykrywania jonów w analizowanych mieszaninach, natomiast w chemii analitycznej ilościowej do wagowego oznaczania kationów (np. wapnia) lub anionów (np. siarczanów(VI), chlorków). W każdym przypadku bierze się pod uwagę całkowitość wytrącenia osadu, jego czystość i postać.

W kontekście wytrącania osadów znajomość wartości iloczynu rozpuszczalności pozwala na obliczenie:

- minimalnego stężenia jonu, przy którym będzie możliwe wytrącenie związku z określonego roztworu,
- dopuszczalnego stężenia jonu, przy którym nie nastąpi wytrącenie osadu,
- stężenia jonu pozostającego w roztworze nad wytrąconym osadem.

Wykorzystując znajomość wartości K_{so} związków trudno rozpuszczalnych oraz czynników wpływających na proces rozpuszczania i wytrącania osadów, można realizować różne cele, między innymi:

- oddzielać jony (grupami lub pojedynczo) od innych jonów obecnych w roztworze, a także oddzielać i jednocześnie wykrywać je przez **wytrącanie frakcjonowane**, oparte na różnicy rozpuszczalności związków i wytrącaniu kolejnych frakcji (porcji) osadów, poczynawszy od najtrudniej rozpuszczalnych,
- dobierać metody efektywnego usuwania jonów z roztworu,
- przekształcać związki trudno rozpuszczalne w jeszcze trudniej rozpuszczalne.

Przyjmuje się, iż całkowite rozdzielenie jonów występujących obok siebie w jednym roztworze następuje wtedy, gdy stężenie jonu oddzielanego jest mniejsze o co najmniej cztery rzędy wielkości od stężeń pozostałych jonów.

Odczynniki wytrącające mogą należeć do odczynników grupowych, selektywnych lub specyficznych. Za pomocą odczynnika grupowego można wydzielić z mieszaniny jonów grupę osadów, którą łączą określone cechy. Odczynniki selektywne reagują z kilkoma wybranymi rodzajami jonów dając podobne objawy, z kolei odczynniki specyficzne reagują w sposób charakterystyczny z jednym składnikiem mieszaniny, w określonych warunkach. Wytrącane osady powinny mieć odpowiednią formę ułatwiającą dalsze operacje (sączenie, odwirowywanie, przemywanie).

12.4.2. Postać i czystość osadów

Tworzenie osadu wyjaśnia się przez powstawanie w roztworach przesyconych mikroskopijnych kryształów zwanych **zarodkami krystalizacji**. Jeżeli zarodki krystalizacji łączą się ze sobą w sposób nieuporządkowany, otrzymuje się **osady amorficzne** (bezpostaciowe), w tym koloidalne (serowate lub galaretowate). Jeżeli powstająca struktura jest uporządkowana, to osad ma formę **krystaliczną**, najbardziej pożądaną. Przy dużej szybkości narastania kryształów i jednocześnie małej szybkości tworzenia nowych zarodków krystalizacji, powstają **osady grubokrystaliczne**. Gdy powstaje dużo nowych zarodków krystalizacji, a szybkość wzrostu kryształów jest mniejsza, tworzy się **osad drobnokrystaliczny**. Na ilość i szybkość powstających zarodków krystalizacji ma między innymi wpływ stopień przesylenia roztworu: im większy, tym więcej zarodków powstaje. Z kolei na tworzenie i szybkość narastania kryształów wpływa przykładowo szybkość krystalizacji: szybkie ochładzanie roztworu → osad drobnokrystaliczny, powolne ochładzanie → osad grubokrystaliczny. Podkreślić należy, że czasami ta sama substancja w zależności od zastosowanych warunków może wytrącić się w postaci osadu koloidalnego, drobnokrystalicznego, czy też grubokrystalicznego.

Zwykle dąży się do otrzymania osadu o jak największym stopniu czystości. Ma to szczególne znaczenie w analizie ilościowej i otrzymywaniu substancji leczniczych. Procesami, które utrudniają otrzymywanie czystego osadu są: współwytrącanie (koprecypitacja) i wytrącanie następcze (postprecypitacja). **Zjawisko współwytrącania** polega na tym, że razem z wytrącanym, właściwym osadem, wytrącają się także zanieczyszczenia, mimo że ze względu na nieprzekroczony iloczyn rozpuszczalności, teoretycznie powinny one zostać w roztworze. Przyczynami tego są:

- adsorpcja powierzchniowa (na powierzchni kryształów lub cząstek koloidalnych),
- okluzja, czyli zamknięcie zanieczyszczeń we wnętrzu kryształu,
- powstawanie kryształów mieszanych, gdy węzły sieci krystalicznej zajmą jony różnych substancji o analogicznej strukturze krystalicznej (izomorfizm).

Wytrącanie następcze natomiast polega na tym, że na powierzchni osadu wytrąca się inny związek, najczęściej o wspólnym jonie z osadem właściwym.

Dążąc do otrzymania najkorzystniejszej, krystalicznej formy osadu i ograniczenia stopnia zanieczyszczenia innymi jonami czy związkami, należy:

- wytrącanie prowadzić w podwyższonej temperaturze,
- odczynnik wytrącający dodawać kroplami, mieszając,
- wytrącanie prowadzić z roztworów rozcieńczonych, używając także rozcieńczonego odczynnika wytrącającego,
- przemyć osad gorącym roztworem mocnego elektrolitu (jeżeli ma formę amorficzną),
- przemyć osad roztworem zawierającym wspólny jon,
- umożliwić proces dojrzewania (maturacji), podczas którego, zwłaszcza w wyższej temperaturze, porządkuje się sieć krystaliczna osadów krystalicznych, a osady koloidalne stają się bardziej zwarte.

Otrzymane osady, w celu usunięcia zanieczyszczeń, można poddawać oczyszczaniu przez ich rekrytalizację, czyli rozpuszczanie i ponowną krystalizację. Kolejne krystalizacje prowadzą do otrzymania osadów o coraz większym stopniu czystości. Towarzyszą temu jednak straty ilościowe otrzymywanych substancji, co czasami ma niebagatelne znaczenie.

Zadania rachunkowe – rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności

13.1. Analiza przykładów

Przykład 1.

Farmaceuta ma przygotować 250 g roztworu izotonicznego NaCl (0,9%) do iniekcji. Dysponuje jedynie roztworem nasyconym NaCl w wodzie w temp. 25 °C, w którym rozpuszczalność wynosi 36 g/100 g H₂O. Oblicz, ile gramów roztworu nasyconego należy pobrać, aby uzyskać dokładnie 2,25 g NaCl do dalszego rozcieńczania.

Rozwiązanie

Obliczamy masę roztworu nasyconego z rozpuszczalności:

$$\frac{36 \text{ g NaCl}}{100 \text{ g wody}} \Rightarrow \text{roztwór zawiera: } 36 \text{ g NaCl} + 100 \text{ g wody} = 136 \text{ g roztworu}$$

Obliczamy masę roztworu nasyconego zawierającego 2,25 g NaCl:

$$\frac{36 \text{ g}}{136 \text{ g}} = \frac{2,25 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = \frac{2,25 \text{ g} \cdot 136 \text{ g}}{36 \text{ g}} = 8,50 \text{ g roztworu}$$

Odpowiedź:

Aby otrzymać 2,25 g NaCl, należy pobrać 8,5 g nasyconego roztworu.

Komentarz merytoryczny:

Zadanie stanowi typowy przykład obliczeń wykonywanych w aptece szpitalnej lub pracowni roztworów jałowych. Roztwór izotoniczny 0,9% NaCl jest standardowym rozpuszczalnikiem dla leków podawanych pozajelitowo, dlatego znajomość stężeń

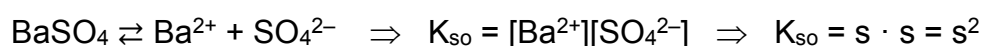
oraz umiejętność odpowiedniego rozcieńczania lub zatężania roztworów ma kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa i skuteczności terapii. Ponadto odzwierciedlać może ono rzeczywistą sytuację zawodową, w której farmaceuta musi uzyskać dokładnie określoną ilość substancji na podstawie roztworu nasyconego. Obliczenia wymagają zastosowania proporcji oraz przeliczeń stężeń procentowych masowo-masowych (m/m), co jest częstą praktyką przy braku gotowych preparatów lub konieczności dostosowania dawek do indywidualnych potrzeb pacjenta.

Przykład 2.

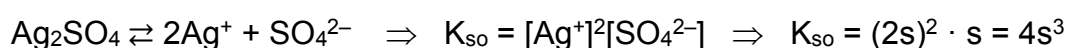
Na podstawie porównania rozpuszczalności dwóch soli siarczanowych: BaSO_4 ($\text{pK}_{\text{so}} = 10,0$; $K_{\text{so}} = 1,00 \cdot 10^{-10}$) oraz Ag_2SO_4 ($\text{pK}_{\text{so}} = 4,8$; $K_{\text{so}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$), oceń, która z tych soli ma mniejszą rozpuszczalność molową i uzasadnij, dlaczego jedną z nich można bezpiecznie stosować jako środek kontrastowy w diagnostyce RTG?

Rozwiązanie

Rozpisujemy równowagi dla obu soli:



$$s = \sqrt{K_{\text{so}}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-10}} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$



$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{so}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiedź:

BaSO_4 jest znacznie mniej rozpuszczalny niż Ag_2SO_4 (ponad 1500 razy).

Komentarz merytoryczny:

Sól BaSO_4 jest bezpieczna jako środek kontrastowy w diagnostyce RTG, ponieważ ma bardzo niską rozpuszczalność w wodzie, co ogranicza ryzyko uwalniania toksycznych

jonów Ba^{2+} . Dodatkowo bar, jako pierwiastek o wysokiej liczbie atomowej ($Z = 56$), silnie pochłania promieniowanie rentgenowskie, co zapewnia wyraźny kontrast na obrazie radiologicznym. Sól Ag_2SO_4 wykazuje znacznie większą rozpuszczalność molową, uwalnia toksyczne jony Ag^+ i słabiej absorbuje promieniowanie X, co czyni ją nieodpowiednią do tego zastosowania. Zadanie to obrazuje praktyczne zastosowanie danych fizykochemicznych w ocenie bezpieczeństwa i funkcjonalności substancji stosowanych u pacjenta. Farmaceuta, analizując wartości iloczynu rozpuszczalności, powinien potrafić ocenić stopień dysocjacji soli w warunkach fizjologicznych i przewidzieć jej zachowanie w organizmie.

Przykład 3.

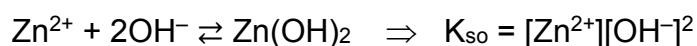
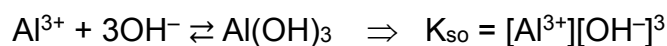
Podczas opracowywania receptury zawiesiny zobojętniającej kwas solny, zawierającej jony glinu i cynku, planowane jest stopniowe dodawanie NaOH w celu kontrolowanego wytrącania wodorotlenków. W mieszaninie znajdują się:

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,010 \text{ mol/dm}^3 \quad \text{oraz} \quad [\text{Zn}^{2+}] = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$

Który związek wytrąci się jako pierwszy: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_{\text{so}} = 32,3$; $K_{\text{so}} = 5,01 \cdot 10^{-33}$), czy $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{pK}_{\text{so}} = 15,7$; $K_{\text{so}} = 2,00 \cdot 10^{-16}$)? Przyjmij, że NaOH jest dodawany do roztworu stopniowo i nie występują efekty kompleksowania.

Rozwiązanie

Wyznaczamy minimalne stężenia jonów OH^- potrzebne do wytrącenia osadu. Zachodzące reakcje:



Na podstawie wyrażen K_{so} dla obu związków można dokonać przekształceń matematycznych i wyprowadzić $[\text{OH}^-]$ lub skorzystać z ogólnej formuły:

$$K_{\text{so}} = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n \Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{\text{so}}}{[\text{M}^{n+}]} \right)^{1/n}$$

Wzór pokazuje zależność między iloczynem rozpuszczalności (K_{so}), stężeniem kationu metalu i jonów OH^- , a także przekształcenie potrzebne do wyliczenia minimalnego stężenia OH^- , po przekroczeniu którego następuje wytrącenie osadu.

Dla $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Al}} = \left(\frac{5,01 \cdot 10^{-33}}{0,01} \right)^{1/3} = (5,01 \cdot 10^{-31})^{1/3} = 7,94 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

Dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Zn}} = \left(\frac{2,00 \cdot 10^{-16}}{0,01} \right)^{1/2} = \sqrt{2,00 \cdot 10^{-14}} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiedź:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ wytrąci się jako pierwszy, ponieważ wymaga mniejszej ilości (niższego stężenia) OH^- niż $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Komentarz merytoryczny:

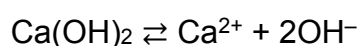
$\text{Al}(\text{OH})_3$ to klasyczny środek zobojętniający kwas solny. Działa miejscowo w żołądku, nie wchłania się z przewodu pokarmowego i jest stosowany w leczeniu nadkwasoty oraz choroby wrzodowej. Z kolei $\text{Zn}(\text{OH})_2$ może występować w preparatach dermatologicznych: zasypkach i pastach, gdzie pełni funkcję przeciwzapalną i antybakteryjną. Zadanie to odzwierciedla sytuację recepturową, w której projektuje się zawiesinę zobojętniającą o kontrolowanym składzie i przebiegu wytrącania. Dodawanie NaOH do roztworu kationów metali wymaga precyzyjnej wiedzy o wartościach iloczynów rozpuszczalności, ponieważ determinują one kolejność powstawania osadów. To z kolei wpływa na ważne parametry preparatu, takie jak stabilność fizykochemiczna, jednorodność układu, uwalnianie substancji czynnej i jej biodostępność. Farmaceuta musi nie tylko znać dane fizykochemiczne, ale też potrafić przełożyć je na rzeczywiste procesy technologiczne. Obliczenie minimalnego stężenia jonów OH^- potrzebnego do wytrącenia $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pokazuje, że $\text{Al}(\text{OH})_3$ wytrąca się jako pierwszy, co może być pożądane, jeśli zależy nam na jego dominującym udziale w formulacji.

Przykład 4.

Iloczyn rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie wynosi $5,01 \cdot 10^{-6}$. Oblicz jak zmienia się rozpuszczalność tego związku w roztworze o $\text{pH} = 13$. Porównaj wynik z rozpuszczalnością w czystej wodzie.

Rozwiązanie

Równowaga dysocjacji określona jest równaniem:



stąd

$$K_{\text{so}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

1. Czysta woda, gdzie s oznacza rozpuszczalność molową:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \quad [\text{OH}^-] = 2s \quad \Rightarrow \quad K_{\text{so}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{so}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,01 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,078 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2,156 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pOH} = -\log(2,156 \cdot 10^{-2}) \approx 1,67$$

$$\text{pH} = 14 - 1,67 = 12,33$$

2. Roztwór o utrzymanym $\text{pH} = 13$, występuje efekt wspólnego jonu, którym jest OH^- :

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

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$$

Z definicji K_{so} wiemy, że:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{so}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{5,01 \cdot 10^{-6}}{(0,1)^2} = 5,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Ponieważ $[\text{Ca}^{2+}] = s$, otrzymujemy:

$$S_{\text{pH}=13} = 5,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiedź:

Rozpuszczalność Ca(OH)_2 w czystej wodzie wynosi ok. $1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, co odpowiada pH nasyconego roztworu ok. 12,33. W roztworze o pH = 13 rozpuszczalność maleje do ok. $5,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, czyli około 21,5 razy w stosunku do czystej wody. Zmniejszenie rozpuszczalności wynika z efektu wspólnego jonu OH^- : podwyższone pH przesunęło równowagę dysocjacji wodorotlenku w lewo, ograniczając ilość substancji mogącej przejść do roztworu. Spadek rozpuszczalności występuje tylko wtedy, gdy zadane pH jest wyższe niż pH nasyconego roztworu Ca(OH)_2 w wodzie ($\approx 12,33$).

Komentarz merytoryczny:

Zadanie pokazuje klasyczny efekt wspólnego jonu na przykładzie Ca(OH)_2 . Podwyższenie pH do 13 (dodatek mocnej zasady) zwiększa stężenie jonów OH^- w roztworze. Zgodnie z zasadą Le Chateliera przesunęło to równowagę dysocjacji w lewo, powodując wytrącanie się osadu i spadek rozpuszczalności. Zjawisko obserwujemy tylko wtedy, gdy pH roztworu jest wyższe niż pH nasyconego roztworu Ca(OH)_2 w czystej wodzie. W farmacji i medycynie ma to istotne znaczenie. W środowisku zasadowym, np. po zażyciu leków zobojętniających lub przy diecie bogatej w produkty alkalizujące, biodostępność wapnia z trudno rozpuszczalnych soli może być ograniczona. Wiedza o efekcie wspólnego jonu pozwala przewidzieć zmiany rozpuszczalności substancji czynnych w różnych warunkach i dobrać odpowiednią postać leku.

13.2. Zadania

Uwagi ogólne

Rozwiązując zadania należy pominąć wpływ siły jonowej, współczynników aktywności i ewentualnej hydrolizy, przyjmując, że H_2SO_4 zachowuje się jak mocny kwas dwuprotonowy (na obu etapach dysocjacji) oraz założyć proste sumowanie się objętości cieczy (pominąć zjawisko kontrakcji i efekty związane z różnicą gęstości). Chyba, że wyraźnie wskazano inaczej.

Wartości K_{so} lub $\text{p}K_{\text{so}}$ podane lub obliczane w zadaniach mogą różnić się od podanych w tablicach zamieszczonych na końcu skryptu, co najczęściej wynika z różnic w warunkach wyznaczania tych wielkości (inna temperatura lub siła jonowa), podawania wartości dla osadów świeżo strąconych lub innych odmian polimorficznych.

Jeżeli w zadaniu nie podano wartości K_{so} lub $\text{p}K_{\text{so}}$, należy ją odczytać z tablic zamieszczonych na końcu skryptu.

Tematyka zadań

- 13.1.–13.5. Rozpuszczalność substancji dobrze rozpuszczalnych w wodzie.
- 13.6.–13.9. Iloczyn rozpuszczalności: porównywanie rozpuszczalności związków.
- 13.10.–13.22. Iloczyn rozpuszczalności: stężenia/zawartości substancji w roztworach nasyconych.
- 13.23.–13.31. Iloczyn rozpuszczalności: określanie możliwości wytrącenia osadu.
- 13.32.–13.41. Iloczyn rozpuszczalności: efekt wspólnego jonu.

- 13.1.** Do przygotowania leku do płukania jamy ustnej farmaceuta potrzebuje nasyconego roztworu NaCl o masie 600 g. Jeżeli rozpuszczalność NaCl w danej temperaturze wynosi 36 g/100 g wody, oblicz, ile gramów wody zawiera taki roztwór.
- 13.2.** Z krzywej rozpuszczalności dostępnej w tablicach na końcu skryptu odczytaj rozpuszczalność $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w temperaturze 25°C . Ile gramów tej soli maksymalnie rozpuści się w 275 g wody, tworząc roztwór nasycony?

- 13.3.** Do 100 g nasyconego w danej temperaturze roztworu KCl (rozpuszczalność 34 g/100 g wody) dodano 5 g wody i całość ochłodzono do temperatury, w której rozpuszczalność KCl wynosi 28 g/100 g wody. Czy wykrystalizuje KCl? Jeśli wykrystalizuje, to ile gramów?
- 13.4.** W temperaturze 293 K roztwór nasycony Na_2CO_3 zawiera 12,0% tej soli. Oblicz rozpuszczalność $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w g/100 g H_2O .
- 13.5.** W laboratorium przygotowujesz roztwór chlorku kobaltu(II), korzystając z hydratu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rozpuszczalność tego hydratu w danej temperaturze wynosi 165 g/100 g wody. Ile gramów hydratu należy rozpuścić w 180 g wody, aby w tych warunkach otrzymać roztwór nasycony? Jakiego będzie jego stężenie procentowe w przeliczeniu na sól bezwodną?
- 13.6.** Porównaj rozpuszczalność w wodzie soli: AgCl ($K_{\text{so}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) oraz CaF_2 ($K_{\text{so}} = 3,9 \cdot 10^{-11}$). Która z nich jest lepiej rozpuszczalna? Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- 13.7.** Uporządkuj następujące związki zgodnie z ich malejącą rozpuszczalnością w wodzie: BaSO_4 ($K_{\text{so}} = 1,08 \cdot 10^{-10}$), Ag_3PO_4 ($K_{\text{so}} = 8,89 \cdot 10^{-17}$), BaF_2 ($K_{\text{so}} = 1,70 \cdot 10^{-6}$). Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.
- 13.8.** W trzech osobnych naczyniach przygotowano nasycone roztwory następujących soli: Ag_2CrO_4 ($K_{\text{so}} = 1,10 \cdot 10^{-12}$), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{so}} = 1,40 \cdot 10^{-37}$), ZnCO_3 ($K_{\text{so}} = 1,46 \cdot 10^{-10}$). Uporządkuj te sole od najmniej do najbardziej rozpuszczalnej w wodzie. Wynik potwierdź odpowiednimi obliczeniami.
- 13.9.** Preparat zawierający węglan lantanu(III) jest stosowany u pacjentów z hiperfosfatemią. W jelicie cienkim wiąże on fosforany z utworzeniem ortofosforanu(V) lantanu(III).
- a) Dlaczego węglan lantanu(III) w postaci stałej będzie w stanie efektywnie wiązać fosforany, mimo że jest to związek trudno rozpuszczalny w wodzie? $K_{\text{so}} \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 = 4,0 \cdot 10^{-34}$; $K_{\text{so}} \text{LaPO}_4 = 3,7 \cdot 10^{-23}$.
- b) Jakiego minimalnego stężenia (w mmol/dm³) tego preparatu lantanu musi zostać osiągnięte w jelicie cienkim, aby możliwe było związanie obecnych w nim fosforanów u pacjentów chorych na hiperfosfatemię?

Przyjmij, że stężenie fosforanów w jelicie cienkim w danym momencie wynosi 30 mmol/dm³.

- c) Ile miligramów jonów ortofosforanowych(V) można maksymalnie usunąć z organizmu po zastosowaniu jednej tabletki zawierającej 1000 mg jonów La³⁺? Załóż, że jony lantanu(III) nie ulegają reakcjom z innymi składnikami przewodu pokarmowego.
- 13.10.** Oblicz stężenie masowe w g/dm³ jonów Pb²⁺ oraz I⁻ w nasyconym roztworze PbI₂, jeśli K_{so} PbI₂ wynosi 7,1·10⁻⁹.
- 13.11.** Oblicz rozpuszczalność Ag₃PO₄ jeśli K_{so} = 8,9·10⁻¹⁷, podając wynik w mol/dm³ oraz mg/dm³. Oblicz także stężenia molowe jonów Ag⁺ oraz PO₄³⁻ w roztworze nasyconym.
- 13.12.** Oblicz wartość iloczynu rozpuszczalności siarczku bizmutu(III), jeżeli w 200 cm³ wody rozpuszcza się 1,6·10⁻¹³ g tej soli (w danej temperaturze).
- 13.13.** Ile miligramów każdego z jonów znajduje się w 350 cm³ nasyconego roztworu fluorku magnezu? K_{so} MgF₂ = 5,16·10⁻¹¹.
- 13.14.** Oblicz jaka jest masowa różnica (w mg) między zawartością jonów srebra(I) w tych samych objętościach nasyconych roztworów:
- a) AgCl (K_{so} = 1,8·10⁻¹⁰) i Ag₂CrO₄ (K_{so} = 1,1·10⁻¹²),
 - b) AgBr (K_{so} = 5,0·10⁻¹³) i Ag₃PO₄ (K_{so} = 8,9·10⁻¹⁷).
- 13.15.** Stwierdzono, że w danej temperaturze w 375 cm³ nasyconego roztworu heksacyjanożelazianu(II) srebra(I) znajduje się łącznie 2,33·10⁻⁶ g kationów Ag⁺. Oblicz wartość pK_{so} tej soli.
- 13.16.** Oblicz stężenie jonów OH⁻ w mol/dm³ oraz pH w nasyconym roztworze Mg(OH)₂, jeśli K_{so} = 5,61·10⁻¹².
- 13.17.** Oblicz, ile minimalnie wody musisz użyć do rozpuszczenia 1 g wodorotlenku wapnia (K_{so} = 5,5·10⁻⁶). Jakie będzie pH powstałego roztworu?
- 13.18.** Jeden litr nasyconego roztworu ortofosforanu(V) magnezu zawiera 0,46 mg jonów magnezu. Oblicz K_{so} tej soli.

- 13.19.** Oblicz ile gramów Ag_2SO_4 należy rozpuścić w 500 cm^3 wody, by uzyskać roztwór nasycony, jeśli $K_{\text{so}} = 1,20 \cdot 10^{-5}$.
- 13.20.** Nasycony roztwór wodorotlenku cynku ma stężenie jonów Zn^{2+} równe $1,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Oblicz wartość iloczynu rozpuszczalności Zn(OH)_2 oraz pH tego roztworu.
- 13.21.** W nasyconym roztworze wodorotlenku niklu(II) zmniejszono stężenie jonów wodorotlenkowych tak, że stężenie jonów niklu(II) wzrosło 85 razy. Ile razy zmniejszono stężenie jonów OH^- ? O ile zmieniło się pH roztworu?
- 13.22.** Do 100 cm^3 wody wsypano $200,0 \text{ mg}$ ortofosforanu(V) wapnia. Ile wody należy dodać, aby liczba moli rozpuszczonych jonów wapnia wzrosła czterokrotnie? O ile mikrogramów wzrośnie wtedy masa jonów wapnia w roztworze?
- 13.23.** W 200 cm^3 wody rozpuszczono 3 mg węglanu magnezu, z 1% zanieczyszczeniem węglanem wapnia. Do roztworu dodawano kroplami stężony kwas ortofosforowy(V), systematycznie mieszając. Jaka będzie kolejność strącania osadów? Podaj minimalne stężenia anionów ortofosforanowych(V) potrzebnych do wtrącenia osadów. $\text{pK}_{\text{so}} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 26,0$; $\text{pK}_{\text{so}} \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 24,0$.
- 13.24.** 100 cm^3 roztworu składa się z wodorotlenku baru ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) i wodorotlenku strontu ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Z wkraplacza dozowano 50 cm^3 siarczanu(VI) sodu o stężeniu 5 mmol/dm^3 , systematycznie mieszając. Czy wytrąci się osad? Jeżeli tak, to jaki? Podaj iloczyny jonowe odpowiednich soli.
- 13.25.** Oblicz, czy po zmieszaniu równych objętości dwóch roztworów soli nastąpi wytrącenie osadu. Wiadomo, że każda z soli ma stężenie $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Weź pod uwagę następujące przypadki mieszania:
- a) $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3$,
 - b) $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
 - c) $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$,
 - d) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$.
- Podaj odpowiednie iloczyny jonowe.

- 13.26.** Roztwory soli o stężeniu $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ zmieszano w stosunku objętościowym 2:3. Oblicz czy wytrąci się osad jeśli użyto:
- a) $\text{CaCl}_2 + \text{NaF}$,
 - b) $\text{LaCl}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Podaj odpowiednie iloczyny jonowe.
- 13.27.** Zmieszano po 50 cm^3 nasyconych roztworów siarczanu(VI) ołowiu(II) oraz fluorku baru. Czy wytrąci się osad? Podaj iloczyny jonowe soli, które potencjalnie mogą się strącić. $pK_{\text{so}} \text{BaF}_2 = 6,0$; $pK_{\text{so}} \text{PbSO}_4 = 7,8$; $pK_{\text{so}} \text{BaSO}_4 = 10,0$; $pK_{\text{so}} \text{PbF}_2 = 7,5$.
- 13.28.** W jakim minimalnym stosunku masowym należy mieszać chlorek wapnia z 50 mg szczawianu sodu, aby wytrącić osad szczawianu wapnia w 2000 cm^3 roztworu?
- 13.29.** Jakie jest maksymalne stężenie 10 cm^3 kwasu siarkowego(VI) dodanego do 100 cm^3 roztworu wodorotlenku baru o stężeniu $0,08 \text{ mmol/dm}^3$, aby w powstałym roztworze nie wytrącił się osad? Wynik podaj w $\mu\text{mol/dm}^3$.
- 13.30.** Czy wytrąci się osad jodku srebra(I) jeżeli zmieszamy 100 cm^3 wodnego roztworu azotanu(V) srebra(I) o stężeniu 1% i gęstości $1,007 \text{ g/cm}^3$ oraz 100 cm^3 wodnego roztworu jodku potasu o stężeniu 2% i gęstości $1,015 \text{ g/cm}^3$? Podaj iloczyn jonowy jodku srebra(I) w roztworze.
- 13.31.** Zmieszano 50 cm^3 roztworu MgCl_2 o stężeniu $0,022 \text{ mol/dm}^3$ oraz 500 cm^3 roztworu NaF o stężeniu $0,00165 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{pH} = 10,6$. Czy wytrąci się osad? Podaj iloczyny jonowe odpowiednich związków, które mogłyby się wytrącić w takim przypadku.
- 13.32.** Oblicz rozpuszczalność CuCl w roztworach następujących soli o stężeniach $0,01 \text{ mol/dm}^3$:
- a) NaCl , b) MgCl_2 , c) FeCl_3 .
- 13.33.** Sporządzono roztwór węglanu wapnia o stężeniu $1 \mu\text{mol/dm}^3$. Jakie może być maksymalne stężenie rozpuszczonego w uzyskanym roztworze chlorku wapnia, aby osad węglanu wapnia nie wytrącił się?

- 13.34.** Zmieszano 50 cm³ nasyconego roztworu AgCl sporządzonego na roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³ oraz 50 cm³ roztworu CuI. Jakiego powinno być stężenie roztworu jodku miedzi(I), aby nie dopuścić do wytrącenia osadu AgI?
- 13.35.** Zmieszano 50,00 cm³ roztworu Pb(NO₃)₂ o stężeniu 0,08 mol/dm³ oraz 25,00 cm³ roztworu KBr o stężeniu 0,40 mol/dm³, a następnie całość rozcieńczono do 100,0 cm³. Ile gramów jonów Pb²⁺ oraz Br⁻ pozostało w roztworze?
- 13.36.** Obliczyć iloczyn rozpuszczalności La(IO₃)₃, jeżeli jego rozpuszczalność w roztworze NaIO₃ o stężeniu 50 mmol/dm³ wynosi 33,50 µg/dm³.
- 13.37.** Do 200 cm³ nasyconego roztworu jodku ołowiu(II) dodano 100 cm³ roztworu Pb(NO₃)₂ o stężeniu 10 mmol/dm³. Ile mg jodku ołowiu(II) pozostało rozpuszczone po dodaniu roztworu azotanu(V) ołowiu(II)? Ile razy zmniejszyła się rozpuszczalność jodku ołowiu(II)?
- 13.38.** Jakiego może być maksymalne stężenie roztworu azotanu(V) miedzi(II), aby zapobiec wytrącaniu się osadu Cu(OH)₂, jeżeli pH roztworu wynosi 7,5?
- 13.39.** 0,002 mol/dm³ roztwór chlorku cynku doprowadzono do pH = 7,5. Jaki procent jonów cynku wytrąci się w postaci wodorotlenku?
- 13.40.** Ile miligramów jonów niklu(II) wytrąci się w postaci wodorotlenku z 200 cm³ roztworu azotanu(V) niklu(II) o stężeniu 0,1 mol/dm³, jeżeli pH roztworu zwiększymy z 7,1 do 7,3?
- 13.41.** Jaka część węglanu wapnia zawarta w musujących tabletkach zawierających 120 mg węglanu wapnia oraz 500 mg Na₂CO₃, rozpuści się w szklance wody (250 cm³)? Wynik podaj w procentach.

CZĘŚĆ III

UTLENIANIE I REDUKCJA W ROZTWORACH WODNYCH

Utleniacze i reduktory

14.1. Podstawowe pojęcia

14.1.1. Wartościowość i stopień utlenienia

Liczbę wiązań, które tworzy atom danego pierwiastka chemicznego łącząc się z innymi atomami nazywa się **wartościowością**. Przy jej opisywaniu posługujemy się cyframi rzymskimi bez podawania znaków + lub –, ponieważ nie określa ona kierunku przesunięcia elektronów wiązania.

Stopniem utlenienia pierwiastka wchodzącego w skład danej substancji, nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom tego pierwiastka, gdyby substancja miała budowę jonową. Określanie stopnia utlenienia było szczegółowo omawiane na poprzednich etapach kształcenia. We wzorach zapisuje się go cyframi rzymskimi (oraz 0), poprzedzonymi znakiem + lub –, umieszczonymi nad symbolem pierwiastka. W nazwach związków stopień utlenienia podaje się w nawiasie okrągłym bezpośrednio (bez spacji) po nazwie atomu lub jonu, którego dotyczy, np. FeSO_4 to siarczan(VI) żelaza(II). Poza formalnymi nazwami i wzorami, do podawania stopni utlenienia można stosować zarówno cyfry arabskie, jak i cyfry rzymskie.

Należy zauważyć, że pierwiastek o tej samej wartościowości może mieć różne stopnie utlenienia w związkach. Typowym przykładem jest wartościowość azotu w cząsteczkach HNO_2 i NH_3 , która wynosi III, natomiast jego stopnie utlenienia to odpowiednio +III i –III. Innym przykładem może być tlen, który najczęściej jest dwuwartościowy i ma różne stopnie utlenienia: głównie –II, w nadtlenkach –I (ale każdy atom tlenu tworzy dwa wiązania), a w połączeniu z fluorem +II (OF_2) lub +I (O_2F_2). Wodór z kolei zawsze ma wartościowość wynoszącą I, przy czym najczęściej występuje na +I stopniu utlenienia, z wyjątkiem wodorków metali oraz wodorku krzemu, w których przyjmuje –I stopień utlenienia.

Związki lub jony pierwiastków występujących na kilku różnych stopniach utlenienia mają też różne właściwości chemiczne, w tym różne właściwości utleniająco-redukujące. Ze wzrostem stopnia utlenienia polepszają się właściwości utleniające, a słabną właściwości redukujące. Często też tlenki na najniższym stopniu utlenienia mają właściwości zasadowe, na stopniach pośrednich amfoteryczne, a na najwyższym kwasowe.

14.1.2. Utlenianie i redukcja

Procesy chemiczne, podczas których atomy lub jony zmieniają swój stopień utlenienia na skutek pobierania lub oddawania elektronów nazywają się odpowiednio reakcjami redukcji i utleniania (zwyczajowo: redoks). Reakcje te są nierozdzielnie ze sobą związane, czyli żadna z nich nie może przebiegać samodzielnie.

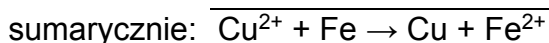
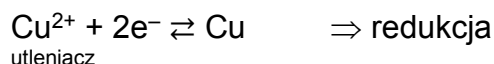
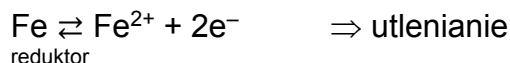
W reakcji redoks substrat pełniący rolę reduktora oddaje elektrony substratowi pełniącemu rolę utleniacza. Reduktor (forma zredukowana 1, Red₁) podwyższa swój stopień utlenienia (jest utleniany), przechodząc w produkt będący sprzężoną z nim formą utlenioną 1 (Utl₁):



Z kolei substrat pełniący rolę utleniacza (forma utleniona 2, Utl₂) przyłącza elektrony od reduktora i obniża swój stopień utlenienia (jest redukowany), przechodząc w produkt będący sprzężoną z nim formą zredukowaną 2 (Red₂):



Sprzężone pary: forma utleniona – forma zredukowana, nazywane są układami redoks. W każdej reakcji redoks biorą więc udział co najmniej dwa takie układy:



Atomy, jony lub cząsteczki, które mają zdolność oddawania elektronów substancji redukowanej nazywamy **reduktorami** (elektronatorami). Natomiast atomy, jony lub cząsteczki mające zdolność przyłączania elektronów od substancji utlenianej

nazywamy **utleniaczami** (dezelektronatorami). Utleniacze i reduktory można uszeregować na podstawie potencjałów standardowych (E°) odpowiednich półogniw (patrz rozdział 15). Im bardziej dodatni jest potencjał standardowy, tym chętniej utleniacz przyjmuje elektrony (większa moc utleniająca). Im bardziej ujemny jest potencjał standardowy, tym chętniej reduktor oddaje elektrony (większa moc redukująca).

14.2. Utleniacze

14.2.1. Przykłady utleniaczy i ich zastosowania

Utleniacze w życiu codziennym mają szerokie zastosowanie. Najbardziej powszechnym utleniaczem jest tlen atmosferyczny, niezbędny do oddychania komórkowego i spalania paliw. W gospodarstwie domowym często wykorzystuje się właściwości utleniające nadtlenu wodoru jako środka dezynfekującego i wybielającego. Chloran(I) sodu, obecny w wybielaczach i detergentach, działa silnie bakteriobójczo, co czyni go ważnym składnikiem środków czystości. Utleniacze odgrywają też rolę w konserwacji żywności, zapobiegając rozwojowi drobnoustrojów. W medycynie stosuje się je m.in. w terapii tlenowej czy przy sterylizacji sprzętu. Warto jednak pamiętać, że nadmiar reaktywnych form tlenu w organizmie może prowadzić do stresu oksydacyjnego uszkadzającego komórki. Dlatego w chemii, medycynie i życiu codziennym ważne jest świadome i rozważne korzystanie z właściwości utleniaczy.

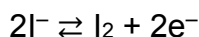
Do utleniaczy można zaliczyć niektóre czyste pierwiastki oraz związki chemiczne, w tym odpowiednie jony. Przykłady utleniaczy to między innymi:

- pierwiastki o dużej elektroujemności, czyli niemetale grupy 16 i 17 układu okresowego, np. F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 ,
- jony metali na wyższym stopniu utlenienia (Fe^{3+} , Cu^{2+}), jony metali szlachetnych (np. Ag^+ w próbie Tollensa) oraz kationy wodoru (H^+),
- kwasy utleniające: HNO_3 (z wyjątkiem roztworów o odpowiednim rozcieńczeniu), stężony H_2SO_4 , woda królewska (1 cz. obj. stęż. HNO_3 + 3 cz. obj. stęż. HCl),

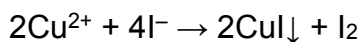
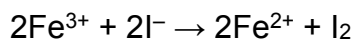
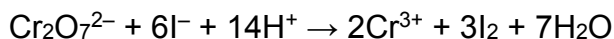
- aniony kwasów nieorganicznych na najwyższym lub wyższym stopniu utlenienia atomu centralnego, np. MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- ,
- tlenki metali na wyższych stopniach utlenienia, np. PbO_2 , CuO , ale też Ag_2O .

14.2.2. Wykrywanie utleniaczy

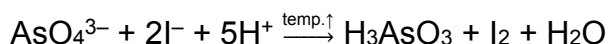
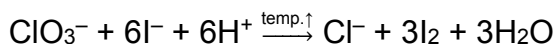
Kationy i aniony o właściwościach utleniających dają pozytywny wynik próby na utleniacze z wykorzystaniem roztworu **KI w środowisku kwasowym** (rozc. H_2SO_4), z dodatkiem roztworu **skrobi** lub **toluenu**. W obecności utleniacza skrobia zabarwia się na granatowo, a toluen (po ekstrakcji) na różowo/fioletowo. Barwy są spowodowane wydzielającym się jodem. Zachodzi więc utlenianie jonów jodkowych do jodu:



Reakcja utlenienia dla większości typowych utleniaczy przebiega szybko, już w temperaturze pokojowej:



Inne przykłady utleniaczy: MnO_4^- ($\xrightarrow{\text{I}^-} \text{Mn}^{2+}$), ClO^- ($\xrightarrow{\text{I}^-} \text{Cl}^-$), NO_2^- ($\xrightarrow{\text{I}^-} \text{NO} \uparrow$). W przypadku reakcji powolnych, w celu ich przyspieszenia może być konieczne podgrzanie mieszaniny reakcyjnej lub użycie katalizatora. Do utleniaczy, które wolno utleniają jodki do jodu należą np. ClO_3^- lub AsO_4^{3-} :



Sam roztwór KI, służący do wykrywania utleniaczy, w kontakcie z powietrzem ulega powolnemu utlenianiu. Wówczas powstający w niewielkiej ilości jod zaczyna nadawać mu bladożółtą barwę (wyjściowo roztwór KI jest bezbarwny). Ogrzewanie przyspiesza utlenianie jodków tlenem atmosferycznym. Jod wydzielony nawet w niewielkiej ilości ma zdolność do barwienia roztworu skrobi (barwa blado granatowa) oraz toluenu (barwa blado różowa). Może to doprowadzać do błędnych wniosków, jeśli

zależy nam na wykluczeniu lub potwierdzeniu obecności utleniacza (innego niż tlen) w roztworze. Z tego względu wykrywając utleniacz warto dodatkowo przygotować ślepą próbę, składającą się z samej mieszaniny KI, H_2SO_4 i toluenu lub skrobi. Jej wynik porównuje się z właściwą próbą, zawierającą roztwór badany na obecność utleniacza.

14.3. Reduktory

14.3.1. Przykłady reduktorów i ich zastosowania

Podobnie jak w przypadku utleniaczy, obecność reduktorów w życiu codziennym jest częsta i praktyczna. Przykładem jest glukoza, która w organizmie pełni rolę reduktora w procesach metabolicznych, dostarczając energii komórkom. Popularnym reduktorem technicznym jest tlenek węgla(II), stosowany w hutnictwie do otrzymywania metali z rud. W gospodarstwie domowym funkcję reduktorów pełnią niektóre związki zawarte w proszkach do prania czy środkach odplamiających, np. siarczany(IV), które odbarwiają niektóre barwniki. Witamina C również działa jako reduktor, chroniąc organizm przed skutkami stresu oksydacyjnego poprzez redukcję reaktywnych form tlenu. Reduktory znajdują zastosowanie w fotografii analogowej, gdzie wywołują obrazy na kliszy poprzez redukcję jonów srebra(I). Dzięki nim możliwe jest także spowalnianie procesów starzenia produktów spożywczych, a typowym przykładem jest tu SO_2 , który może być składnikiem mieszanin gazowych, w atmosferze których pakowane są niektóre rodzaje żywności. Odpowiednie wykorzystanie reduktorów ma więc istotne znaczenie w chemii życia codziennego.

Przykłady reduktorów obejmują niektóre czyste pierwiastki oraz związki chemiczne, w tym odpowiednie jony. Są to między innymi:

- pierwiastki o małej elektroujemności, czyli metale na zerowym stopniu utlenienia, zwłaszcza metale aktywne: Na, K, Mg, Ca, a ponadto Al i Zn,
- niektóre niemetale, ich tlenki na niższym stopniu utlenienia, np. C i CO, S i SO_2 , NO,
- jony metali na niższym stopniu utlenienia, np. Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Hg_2^{2+} ,

- wodór cząsteczkowy (H_2),
- aniony kwasów nieorganicznych na najniższym lub niższym stopniu utlenienia atomu centralnego, np. Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$,
- aniony niektórych kwasów organicznych, np. $HCOO^-$ (mrówczanowy), $C_2O_4^{2-}$ (szczawianowy), $C_4H_4O_6^{2-}$ (winianowy).

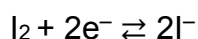
Im silniejszym utleniaczem jest niemetal, tym słabszym reduktorem są jego jony proste i odwrotnie. Zależność ta jest bardzo często wykorzystywana do porównywania właściwości redoks niemetali z grupy 17 układu okresowego i pochodzących od nich jonów prostych: w szeregu F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , siła tych utleniaczy maleje, a w szeregu: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , siła tych reduktorów wzrasta. Dla reakcji przebiegających w roztworach wodnych powyższą zależność można uogólnić: **im silniejszy jest reduktor, tym słabszy jest odpowiadający mu utleniacz**. Przykładowo:

- Cl_2 – silny utleniacz, Cl^- – słaby reduktor,
- AsO_4^{3-} – słaby utleniacz, AsO_3^{3-} – silny reduktor,
- $Cr_2O_7^{2-}$ – silny utleniacz, Cr^{3+} – słaby reduktor,
- Sn^{4+} – bardzo słaby utleniacz, Sn^{2+} – silny reduktor.

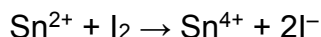
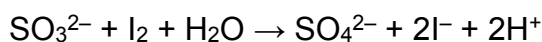
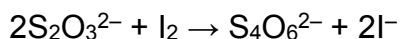
14.3.2. Podział reduktorów i ich wykrywanie

Reduktory ze względu na ich moc oraz szybkość zachodzenia reakcji redukcji można podzielić na:

- **Reduktory silne**, które dają pozytywny wynik reakcji z **jodem w środowisku kwasowym** (rozc. H_2SO_4), czyli powodują szybkie odbarwienie z granatowego do bezbarwnego roztworu jodoskrobiowego (roztwór I_2 z dodatkiem skrobi) w wyniku redukcji jodu do jonów jodkowych:

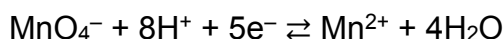


Odbarwienie roztworu jodu można też obserwować bez dodatku skrobi lub stosując toluen jako ekstrahent umożliwiając obserwację, a następnie zanik charakterystycznej barwy jodu. Przykładowe reakcje:

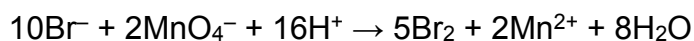
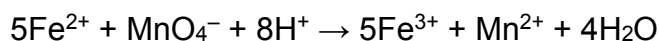


Inne przykłady silnych reduktorów: $\text{S}^{2-} (\xrightarrow{\text{I}_2} \text{S}\downarrow)$, $\text{AsO}_3^{3-} (\xrightarrow{\text{I}_2} \text{AsO}_4^{3-})$, $\text{CN}^- (\xrightarrow{\text{I}_2} \text{ICN})$.

- **Reduktory o umiarkowanej sile**, które na zimno odbarwiają natychmiast różowy/fioletowy roztwór **KMnO₄ w środowisku kwasowym** (rozc. H₂SO₄), w wyniku redukcji jonu MnO₄⁻ do jonu Mn²⁺:

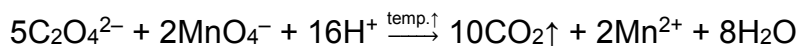
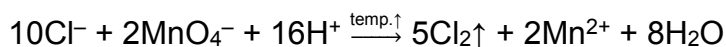


Jednocześnie nie ulegają one próbie na silne reduktory, czyli nie są w stanie zredukować jodu do jodków. Przykładowe reakcje reduktorów o umiarkowanej sile:



Inne przykłady reduktorów o umiarkowanej sile: $\text{I}^- (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{I}_2)$, $\text{SCN}^- (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} (\text{SCN})_2)$, $\text{NO}_2^- (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{NO}_3^-)$. Ponadto pozytywny wynik opisanej próby dają też wszystkie silne reduktory: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{SO}_4^{2-})$, $\text{SO}_3^{2-} (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{SO}_4^{2-})$, $\text{Sn}^{2+} (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{Sn}^{4+})$, $\text{S}^{2-} (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{S}\downarrow)$, $\text{AsO}_3^{3-} (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{AsO}_4^{3-})$, $\text{CN}^- (\xrightarrow{\text{MnO}_4^-} (\text{CN})_2)$.

- **Reduktory słabe** (np. Cl⁻) oraz **reduktory reagujące powoli** o zróżnicowanej sile (np. C₂O₄²⁻, C₄H₄O₆²⁻), które na zimno wolno odbarwiają zakwaszony roztwór KMnO₄, natomiast robią to szybko po ogrzaniu:



14.4. Amfotery redoks

Związki zawierające atomy pierwiastka na pośrednim stopniu utlenienia mogą zachowywać się jak utleniacze lub jak reduktory, w zależności od tego czy substancja, z którą reagują ma większą czy mniejszą zdolność pobierania elektronów. Wobec silniejszych utleniaczy zachowują się jak reduktory, natomiast wobec silniejszych reduktorów zachowują się jak utleniacze. Mogą również ulegać reakcji

dysproporcjonowania. Przykładowe związki o opisanych właściwościach to NO_2^- (pochodzący z odpowiedniej soli lub kwasu) oraz H_2O_2 .

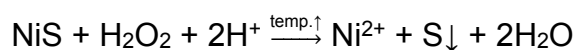
14.4.1. Właściwości H_2O_2

- **Utleniacz** w obecności silniejszych reduktorów.

Reakcje połówkowe redukcji:

- środowisko zasadowe: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$
- środowisko kwasowe: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

Przykłady reakcji:

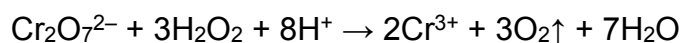
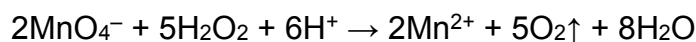
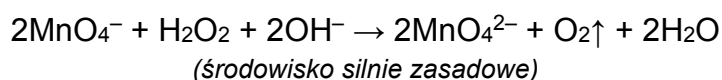
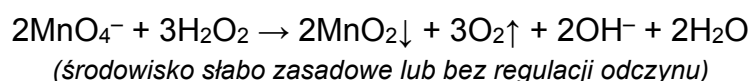


- **Reduktor** w obecności silniejszych utleniaczy.

Reakcje połówkowe utleniania:

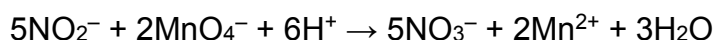
- środowisko zasadowe: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- środowisko kwasowe: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

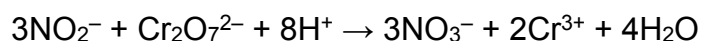
Przykłady reakcji:



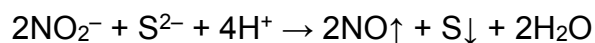
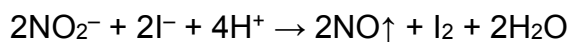
14.4.2. Właściwości azotanów(III)

- W reakcjach z silniejszymi utleniaczami (np. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) w środowisku kwasowym wykazują **właściwości redukujące**:





- W reakcjach z silniejszymi reduktorami (np. KI, Na₂S) w środowisku kwasowym wykazują **właściwości utleniające**:



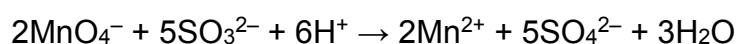
14.5. Odczyn roztworu a reakcje utlenienia i redukcji

Na powstawanie różnych produktów reakcji redoks z tych samych substratów mają wpływ czynniki takie jak: temperatura, stężenie reagentów, odczyn roztworu, rozpuszczalnik. Wpływ ten jest najlepiej zauważalny w procesach, w których uczestniczą związki tych samych pierwiastków występujących na różnych stopniach utlenienia.

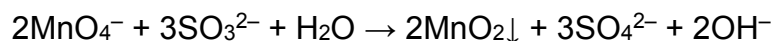
14.5.1. Związki manganu

Zdolności utleniające manganianów(VII) maleją wraz ze wzrostem pH, dlatego im wyższa jest wartość pH roztworu, tym stopień utlenienia manganu w wyniku reakcji redoks obniża się mniej znacząco:

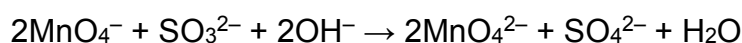
- środowisko kwasowe ($\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$):



- środowisko wyjściowo obojętne lub słabo zasadowe ($\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$):



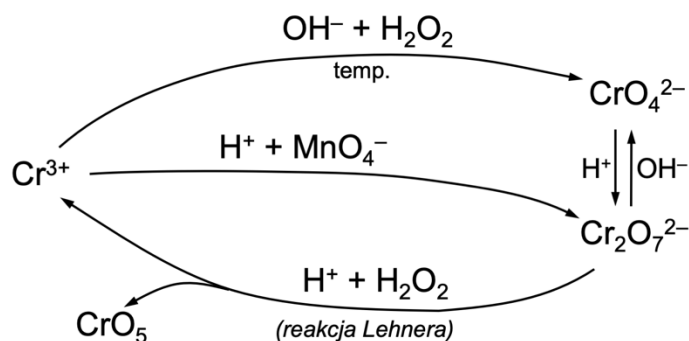
- środowisko zasadowe ($\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VI}}$):



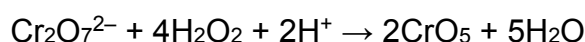
Powyższa reakcja ma taki przebieg w środowisku silnie zasadowym i przy braku znacznego nadmiaru substancji redukującej. Jony MnO_4^{2-} są nietrwałe w roztworze wodnym i z czasem ulegają samorzutnemu rozkładowi (dysproporcjonowaniu) do MnO_4^- i MnO_2 .

14.5.2. Związki chromu

Przeprowadzając reakcje związków chromu z H_2O_2 w roli utleniacza lub reduktora (w zależności od odczynu) można otrzymać wszystkie najbardziej znane jony zawierające chrom: Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, co zostało przedstawione na poniższym schemacie (zapis reakcji redoks patrz właściwości H_2O_2).

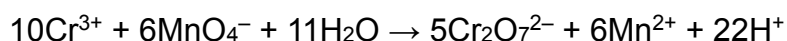


Utlenianie jonów Cr^{3+} z użyciem H_2O_2 przebiega po utworzeniu wodorotlenku lub hydroksokompleksu, w zależności od ilości użytej zasady. Z kolei w przypadku redukcji powstałych jonów CrO_4^{2-} reakcja przebiega po utworzeniu dichromianów(VI), ze względu na środowisko kwasowe. Jest to tzw. reakcja Lehnery, specyficzna dla związków chromu na +VI stopniu utlenienia. Przejściowym i dość nietrwałym produktem w reakcji Lehnery jest związek chromu o charakterze nadtlenu (CrO_5), gdzie chrom występuje na +VI stopniu utlenienia:



CrO_5 jest w środowisku wodnym nietrwały, więc w celu lepszej obserwacji ekstrahuje się go np. do alkoholu amylowego (pojawia się barwa niebieska/granatowa).

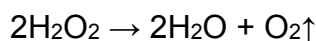
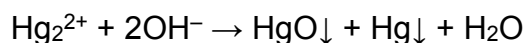
Odnosząc się do przedstawionego na schemacie utleniania jonów Cr^{3+} z wykorzystaniem KMnO_4 należy zaznaczyć, że jest ono mało efektywne i reakcja zachodzi bardzo wolno, ze względu na małą różnicę potencjałów standardowych reakcji połówkowych. Jej przebieg jest następujący:



14.6. Dysproporcjonowanie i komproporcjonowanie typu redoks

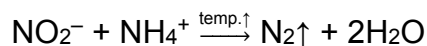
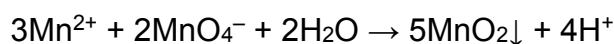
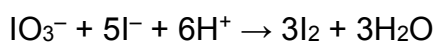
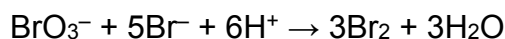
Reakcja **dysproporcjonowania** (autoredoksydacja, dysmutacja), czyli reakcja samoutleniania i samoredukcji, to rodzaj reakcji redoks, która przebiega samorzutnie,

prowadząc do utworzenia produktów o wyższym oraz niższym stopniu utlenienia atomów danego, tego samego pierwiastka, który wyjściowo ma pośredni stopień utlenienia. Pierwiastki ulegające tej reakcji to np. tlen, azot, mangan, rtęć, chlor:



Reakcja odwrotna do dysproporcjonowania to komproporcjonowanie.

Reakcja **komproporcjonowania** (synproporcjonowania) jest reakcją utlenienia-redukcji, w której atomy tego samego pierwiastka z dwóch różnych stopni utlenienia przechodzą na jeden wspólny.



W reakcjach tego typu zawsze muszą uczestniczyć co najmniej dwa substraty, a powstający produkt ma stopień utlenienia pośredni względem nich.

Roztwarzanie metali

15.1. Potencjał standardowy

Najprostsze **ogniwo elektrochemiczne** jest układem zbudowanym z dwóch półogniw połączonych przewodnikiem. Procesy chemiczne w ogniwie zachodzą samorzutnie, powodując przepływ prądu. Półogniwo stanowi elektroda wykonana z określonego metalu, zanurzona w roztworze zawierającym jony tego metalu. Oba półogniwa połączone są kluczem elektrolitycznym (najczęściej odpowiednia rurka wypełniona KCl), który zapewnia ruch jonów. W półogniwie o wyższym potencjale, będącym **katodą**, zachodzą procesy redukcji, a w półogniwie o niższym potencjale, będącym **anodą**, procesy utleniania.

Potencjał standardowy oznaczany symbolem E° (podawany dla warunków standardowych) jest bardzo często wykorzystywany między innymi do określania aktywności chemicznej metali oraz ich tendencji do wzajemnego wypierania się z roztworów. Potencjały standardowe różnych układów redoks, w tym zawierających metale, wyznacza się wobec półogniwa odniesienia, którego potencjał umownie przyjmuje się za zerowy i za taki przyjęto potencjał standardowego półogniwa wodorowego. Standardowe półogniwo wodorowe stanowi zestaw złożony z platynowej blaszki dodatkowo pokrytej czernią platynową (czyli platyną o wysokim stopniu rozdrobnienia), zanurzonej w roztworze wodnym zawierającym jony H^+ o stężeniu 1 mol/dm^3 (HCl), omywanej gazowym wodorem pod ciśnieniem normalnym (1 atmosfera lub 1013 hPa).

Ogniwo złożone z półogniwa o nieznanym potencjale oraz ze standardowego półogniwa wodorowego, umożliwia pomiar **siły elektromotorycznej** (SEM) takiego ogniwa, a tym samym wyznaczenie wartości E° badanego półogniwa. Siła elektromotoryczna dowolnego ogniwa jest równa różnicy potencjałów obu półogniw (dla ogniwa niepracującego):

$$SEM = E_K - E_A$$

gdzie E_K i E_A to potencjały standardowe, odpowiednio katody i anody. Przykładowo dla układu redoks: żelazo – miedź, zanurzonych w roztworach swoich soli o stężeniach 1 mol/dm^3 , w których: $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$, a $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$, żelazo będzie wypierało miedź z roztworu jej soli, a SEM tego ogniwa wyniesie:

$$\text{SEM} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = 0,34 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = 0,78 \text{ V}$$

Układy redoks można szeregować według wzrastającego potencjału standardowego. W tym kontekście popularny jest tzw. szereg napięciowy (elektrochemiczny) pierwiastków chemicznych o właściwościach metalicznych, choć poza metalami można szeregować także inne układy redoks. W szeregu zawsze jest dodatkowo umiejscowiony wodór, ze względu na odnośnikowy charakter półogniwa $\text{H}^+|\text{H}_2$ ($E^\circ = 0 \text{ V}$).

UPROSZCZONY SZEREG NAPIĘCIOWY																						
K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Sb	Bi	Cu	Hg	Ag	Au

Powyższe uporządkowanie pozwala odnaleźć pewne zależności dotyczące roztwarzania w wodzie oraz kwasach nieutleniających i utleniających. W ogólnym ujęciu przedstawiają się one następująco:

- **K Ba Sr Ca Na Mg Al** – roztwarzają się w wodzie, kwasach nieutleniających i utleniających,
- **Mn Cr Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb** – roztwarzają się zarówno w kwasach nieutleniających, jak i utleniających, nie roztwarzają się w wodzie,
- **Sb Bi Cu Hg Ag Au** – roztwarzają się tylko w kwasach utleniających.

Powyższe reakcje dla niektórych metali zachodzą efektywnie tylko na gorąco lub z pewnymi zastrzeżeniami, o czym będzie mowa dalej.

Metale w stanie wolnym wykazują właściwości redukujące, a im niższy jest potencjał półogniwa, tym silniejsze są właściwości redukujące metalu. Z kolei dodatnie jony metali wykazują właściwości utleniające, a im wyższy potencjał półogniwa, tym silniejsze są właściwości utleniające kationu metalu. Funkcjonuje też umowny podział pierwiastków o charakterze metalicznym, w zależności od wartości potencjałów standardowych odpowiednich półogniw, na:

- metale szlachetne i półszlachetne ($E^\circ > 0$), które charakteryzują się małą aktywnością chemiczną, trudniej przechodzą w stan jonowy (silne wiązanie metaliczne), są odporne na działanie czynników atmosferycznych (wilgoć, tlen) i trudniej ulegają korozji,
- metale nieszlachetne ($E^\circ < 0$), łatwo ulegają reakcjom chemicznym, ich aktywność wzrasta wraz ze spadkiem wartości E° , jednak na powietrzu pokrywają się cienką warstewką tlenków lub wodorotlenków, co w niektórych przypadkach zmniejsza ich reaktywność.

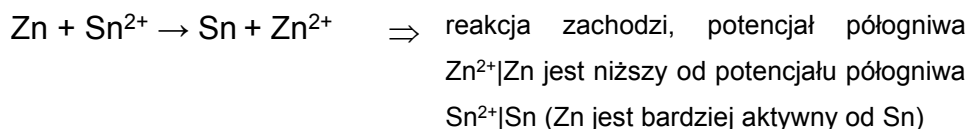
15.2. Roztwarzanie metali

Najbardziej popularnymi odczynnikami roztwarzającymi metale są kwasy. Niemniej metale mogą reagować również z innymi rodzajami odczynników roztwarzających, takimi jak roztwory zasad, woda, czy roztwory soli.

Jeśli metal reaguje z kwasem nieutleniającym, wodą lub stężonym roztworem zasady, charakterystycznym objawem jest wydzielenie H_2 w postaci pęcherzyków bezbarwnego, bezwonno go gazu, spalającego się z charakterystycznym dźwiękiem. W przypadku reakcji z kwasem utleniającym wodór nie wydziela się – powstają innego rodzaju produkty, o czym będzie mowa poniżej.

15.2.1. Reakcje metali z roztworami soli

Metal półogniwa o niższym potencjale standardowym wypiera z roztworu soli metal półogniwa o wyższym potencjale. Innymi słowy: metal bardziej aktywny wypiera metal mniej aktywny z roztworu jego soli. Zdolność do wymiany elektronów jest tym większa, im dalej od siebie są położone oba półogniwa w szeregu elektrochemicznym. Aby reakcja mogła zajść efektywnie, różnica potencjałów standardowych (ΔE°) powinna wynosić co najmniej około 0,3 V. W przeciwnym razie utworzenie produktów może być w sposób znaczący odsunięte w czasie i wymagać nawet wielu dni, stąd znikome znaczenie praktyczne niektórych reakcji. Przykładowo:



$\text{Cd} + \text{Co}^{2+} \rightarrow (\sim)$ $\Rightarrow$ reakcja nie zachodzi efektywnie, mimo że Cd jest bardziej aktywny od Co, ponieważ $\Delta E^\circ < 0,3$

$\text{Pb} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{X}$ $\Rightarrow$ reakcja nie zachodzi, potencjał półogniwa $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ jest wyższy od potencjału półogniwa $\text{Co}^{2+}|\text{Co}$ (Pb jest mniej aktywny od Co)

Szczegóły dotyczące oceny możliwości przebiegu reakcji redoks zostały zawarte w rozdziale 16.

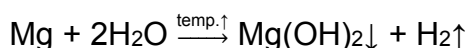
Ciekawym przypadkiem jest metaliczny glin, który nie zawsze wypiera metale z roztworów zawierających jony takie jak np. Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , mimo że patrząc na jego położenie w szeregu elektrochemicznym, powinien to robić. Już w temperaturze pokojowej glin ulega pasywacji w wyniku reakcji z tlenem atmosferycznym i pokrywa się cienką warstwą swojego tlenku, która stanowi barierę ochronną, blokującą dostęp do jego powierzchni. Warunkiem zajścia reakcji jest użycie odpowiedniej soli. Przykładowo wypieranie miedzi przez glin staje możliwe z roztworów soli miedzi, w których obecne są jony chlorkowe (CuCl_2) niszczące ochronną powłokę tlenku (kompleksowanie). Dlatego reakcja glinu z roztworem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ lub CuSO_4 jest trudna do przeprowadzenia, z kolei reakcja tego metalu w roztworze CuCl_2 zachodzi z łatwością.

15.2.2. Reakcje metali z wodą

Metale najbardziej aktywne (zaznaczone na niebiesko w podrozdziale 15.1.) mają zdolność **wypierania wodoru** z wody:



W przypadku magnezu reakcja na zimno jest powolna, jej szybkość wzrasta na gorąco. Powstający wodorotlenek magnezu jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie:

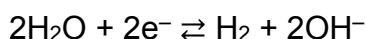


Jednak jak każdy związek jonowy, także $\text{Mg}(\text{OH})_2$ częściowo ulega dysocjacji. Stężenie jonów OH^- w roztworze wzrasta w stopniu wystarczającym do zabarwienia dodanego roztworu fenoloftaleiny na różowo. Z kolei glin nie reaguje z wodą na zimno,

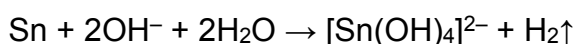
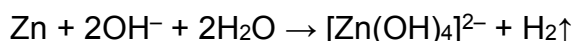
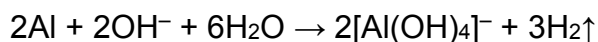
dlatego konieczne jest intensywne ogrzewanie, dodatkowo metal powinien być odpowiednio rozdrobniony i mieć wysoki stopień czystości.

15.2.3. Reakcje metali z zasadami

Wybrane metale, których kationy tworzą hydroksokompleksy (np. Zn, Al, Sn) **wypierają wodór** w silnie zasadowych roztworach wodnych. Mówimy wówczas, że reagują z zasadami, lecz tak naprawdę chodzi o reakcję redukcji wody w środowisku silnie zasadowym, którą opisuje następująca reakcja połówkowa:

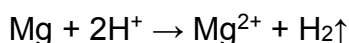
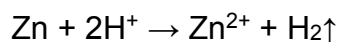


Dla typowych metali reagujących z roztworami silnie zasadowymi reakcje zachodzą z utworzeniem hydroksokompleksu (nadmiar zasady) i wydzieleniem wodoru:

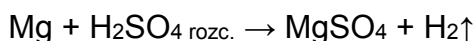
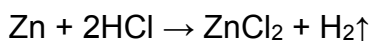


15.2.4. Reakcje metali z kwasami nieutleniającymi

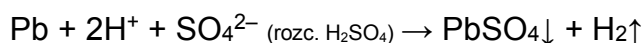
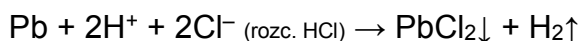
Metale półogniw o ujemnym potencjale standardowym (położone „przed wodorem”) roztwarzając się **wypierają wodór** z kwasów nieutleniających. Z kwasem nieutleniającym mamy do czynienia wtedy, kiedy w wyniku reakcji z metalem nie powstają produkty redukcji anionu kwasu. Do kwasów nieutleniających zaliczają się kwasy beztlenowe (HCl, HBr, HI) i niekiedy kwasy tlenowe w odpowiednio niskich stężeniach. W praktyce najczęściej wykorzystywany jest **HCl** (nieutleniający niezależnie od stężenia) oraz **rozcieńczony H₂SO₄**. W formie jonowej, niezależnie od rodzaju kwasu zapis wygląda tak samo. Przykładowo:



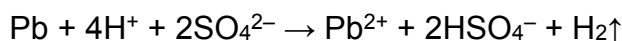
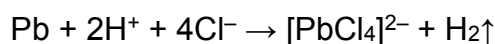
Dopiero zapis cząsteczkowy pokazuje z jakim kwasem mamy do czynienia:



W reakcjach z kwasami nieutleniającymi nietypowo zachowują się te metale, które tworzą z anionem danego kwasu związek trudno rozpuszczalny: BaSO_4 , SrSO_4 , ($\sim\text{CaSO}_4$), PbSO_4 , PbCl_2 . Przykładowo w przypadku jonów Pb^{2+} wytrącających osad chlorku oraz siarczanu(VI), roztwarzanie ołowiu jest mało efektywne względem uwalniania do roztworu kationu metalu:



W takiej sytuacji jedną z metod umożliwiających przebieg reakcji bez tworzenia osadu jest ogrzanie mieszaniny reakcyjnej, ponieważ rozpuszczalność PbCl_2 oraz PbSO_4 wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Inną możliwością jest użycie kwasu nieco bardziej stężonego. Wówczas zamiast PbCl_2 powstają rozpuszczalne kompleksy $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, a zamiast PbSO_4 rozpuszczalna wodorosól $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$:



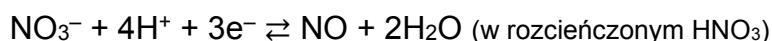
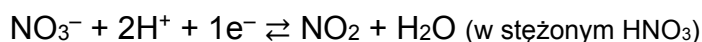
Metale półogniw o dodatnich potencjałach (położone „za wodorem”) nie wypierają wodoru z kwasów nieutleniających. Przykładowo:

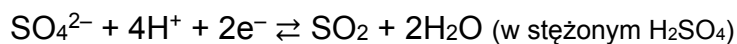


Do roztwarzania tego typu metali używa się kwasów utleniających, dla których nie następuje wydzielenie wodoru.

15.2.5. Reakcje metali z kwasami utleniającymi

Kwas azotowy(V) oraz kwas siarkowy(VI) to dwa nieorganiczne kwasy tlenowe najczęściej wykorzystywane w reakcjach roztwarzania metali. Zaliczane są do kwasów utleniających ponieważ w odpowiednich stężeniach, w czasie reakcji z metalem powstają produkty redukcji anionu danego kwasu. Dla kwasu azotowego(V) oraz siarkowego(VI) reakcje półokowe uwzględniające najczęściej podawane produkty redukcji anionów wyglądają wówczas następująco:

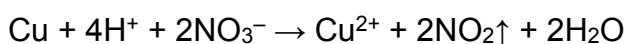
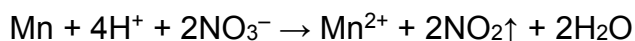




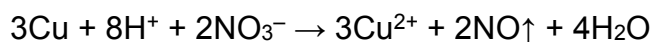
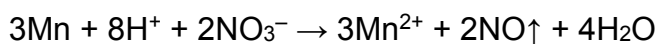
15.2.5.1. Reakcje z kwasem azotowym(V)

Zdolności utleniające kwasu azotowego(V) rosną wraz ze wzrostem stężenia jonów H^+ i NO_3^- . Metale i inne związki o właściwościach redukujących najczęściej nie wypierają cząsteczkowego wodoru z roztworów kwasu azotowego(V). Jest to możliwe jedynie w roztworach o znacznym rozcieńczeniu. Następuje natomiast redukcja jonów NO_3^- do produktów gazowych: NO_2 (brunatny) lub NO (bezbarwny), w zależności od stężenia kwasu. Na przykładzie roztwarzania Mn i Cu reakcje przebiegają następująco:

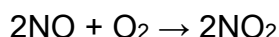
- w stężonym HNO_3 :



- w rozcieńczonym HNO_3 :



następnie zachodzi samorzutne utlenianie NO tlenem atmosferycznym:



dlatego objaw reakcji z rozcieńczonym HNO_3 jest często podawany jako wydzielenie bezbarwnego, brunatniejącego gazu.

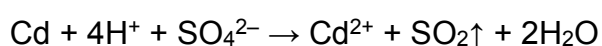
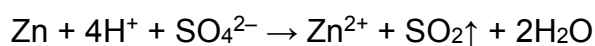
Analogicznie jak wyżej będą przebiegały reakcje z HNO_3 dla wielu metali, zarówno tych mało aktywnych, między innymi Bi, Hg, Ag, jak i tych leżących w szeregu aktywności „przed wodorem”, między innymi: Ca, Na, Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Pb.

W przypadku metali będących dobrymi reduktorami (np. Na, Mg, Al, Zn) w wyniku ich roztwarzania w HNO_3 mogą niekiedy powstawać także inne produkty redukcji jonów NO_3^- , m.in. N_2O , N_2 , NH_4^+ , głównie wtedy, kiedy zostanie użyty dość rozcieńczony kwas. Ponadto skład mieszaniny reakcyjnej może się zmieniać wraz z biegiem reakcji ze względu na spadek stężenia kwasu. Przez to w rzeczywistości powstają mieszaniny różnych produktów redukcji jonów NO_3^- . Można jednak założyć

nie popełniając przy tym dużego błędu, że dominujące są wymienione wyżej tlenki NO i NO₂.

15.2.5.2. Reakcje z kwasem siarkowym(VI)

Stężony H₂SO₄ wykazuje właściwości utleniające. Siarka na +VI stopniu utlenienia może ulegać redukcji do **SO₂** i jest to produkt najczęściej podawany w zapisach reakcji. Przykładowo:



Wydzielający się SO₂ ma charakterystyczny drażniący zapach, określany też jako zapach „palonej siarki”. Reakcje ze stężonym H₂SO₄ na zimno przebiegają znacznie wolniej niż z kwasem azotowym(V), dlatego nie jest on zbyt często używany do roztwarzania metali.

W przypadku metali o dobrych właściwościach redukujących produktem redukcji SO₄²⁻ może być także S⁰ lub nawet H₂S, przy czym ich powstawanie jest też zależne od dodatkowych czynników, m.in. obecności w roztworze innych reduktorów. Im mniej aktywny jest metal, tym reakcja jego roztwarzania w stężonym kwasie siarkowym(VI) przebiega coraz wolniej lub tylko w wysokiej temperaturze. Przykładowo reakcja miedzi z tym kwasem wymaga silnego ogrzania mieszaniny reakcyjnej (>100 °C) i wbrew często podawanym informacjom, jej produktem nie jest sól miedzi(II), lecz głównie związki miedzi(I): Cu₂SO₄ lub mieszanina Cu₂SO₄ i Cu₂S.

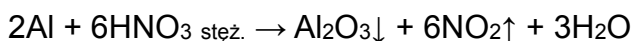
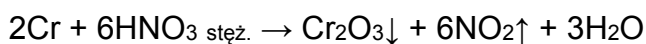
Rozcieńczony H₂SO₄ zachowuje się jak kwas nieutleniający, więc wydziela H₂ i reaguje tylko z metalami położonymi w szeregu aktywności „przed wodorem”. Tego typu reakcje zostały omówione w podrozdziale 15.2.4.

15.2.6. Zjawisko pasywacji

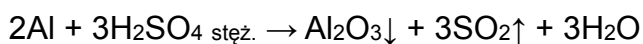
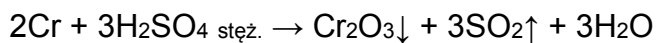
Roztwarczanie niektórych metali w kwasach utleniających ulega zahamowaniu wskutek powstawania na ich powierzchni cienkiej warstwy pasywnego produktu (biernego w warunkach przeprowadzania reakcji). Jest nim zwykle tlenek metalu. Warstwa ta zabezpiecza metal przed dalszym działaniem odczynnika i jednocześnie

połączona z metalem sama niechętnie reaguje z kwasem. Opisany proces nosi nazwę pasywacji.

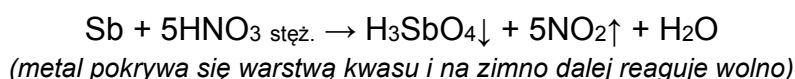
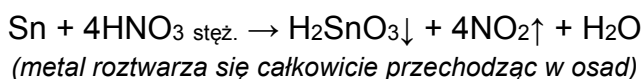
O pasywacji najczęściej mówi się w przypadku reakcji z dwoma najbardziej popularnymi kwasami utleniającymi, czyli HNO_3 oraz H_2SO_4 , a konkretnie z ich roztworami stężonymi. Jednak niektóre metale (np. Al, Cr) mogą pasywować także w bardziej rozcieńczonych roztworach kwasów utleniających. Najczęściej wymienianymi (lecz nie jedynymi) metalami ulegającymi pasywacji są glin, chrom i żelazo. Ze względu na specyfikę procesu reakcje zapisywane są zwykle tylko w formie cząsteczkowej:



W reakcjach ze stężonym H_2SO_4 powstają takie same tlenki tych metali, jednak produktem redukcji reszty kwasowej jest SO_2 :



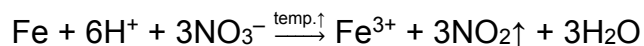
W trakcie pasywacji mogą powstawać także inne trudno rozpuszczalne związki pokrywające metal. Ponadto roztwarzaniu może towarzyszyć efekt wydzielania innego niż sól osadu w całej mieszaninie reakcyjnej. Dla drugiego przypadku nie można mówić o pasywacji, a jedynie o mało efektywnym przeprowadzaniu metalu do roztworu. W tym kontekście ciekawym przykładem są reakcje roztwarzania cyny i antymonu w stężonym HNO_3 , w wyniku których powstają trudno rozpuszczalne białe osady kwasów:



W reakcjach Sn i Sb ze stężonym H_2SO_4 na zimno cyna pokrywa się białym nalotem i dalej reakcja zachodzi bardzo wolno. Z kolei powierzchnia antymonu jedynie robi się matowa i metal nie roztwarza się. Zatem stężony H_2SO_4 jest kwasem, z którym oba

metale reagują mniej chętnie i dla tego właśnie kwasu można mówić o pewnego rodzaju pasywacji cyny i antymonu.

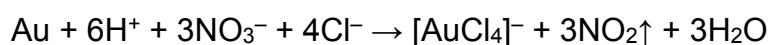
Czynnikiem, który może częściowo lub całkowicie zapobiegać pasywacji jest podwyższona temperatura. Przykładowo dla żelaza reakcja z gorącym stężonym HNO_3 zachodzi dość intensywnie:



Glin i chrom reagują w tych warunkach mniej chętnie, dlatego w ich przypadku potrzebne jest intensywne ogrzewanie. Ostatecznie jednak są w stanie uwolnić do roztworu jony Al^{3+} i Cr^{3+} (zapis reakcji analogiczny jak dla Fe). Z kolei kwasy H_2SnO_3 oraz H_3SbO_4 , powstające przy roztrzaskaniu Sn i Sb w HNO_3 , będą z trudem przechodziły do roztworu nawet na gorąco.

15.2.7. Roztworzenie w wodzie królewskiej

Zdecydowaną większość najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie metali można rozpuścić z użyciem jednego, wybranego kwasu utleniającego (zwłaszcza HNO_3) lub nieutleniającego, zależnie od położenia w szeregu aktywności. Występują jednak pewne wyjątki, dla których użycie jednego kwasu jest niewystarczające. Do typowych przykładów zalicza się złoto oraz platyna. Metale te do rozpuszczenia wymagają użycia tzw. wody królewskiej (łac. *aqua regia*), czyli mieszaniny stężonego HNO_3 i stężonego HCl w stosunku objętościowym 1:3. Na przykładzie złota zapis reakcji przedstawia się następująco:



Woda królewska jest połączeniem czynnika utleniającego (HNO_3) oraz kompleksującego (HCl). Warunkiem skutecznego rozpuszczenia złota jest związanie powstających jonów Au^{3+} w postaci kompleksów chlorkowych $[\text{AuCl}_4]^-$, stąd istotny udział w reakcji HCl . W przypadku platyny powstają kompleksy na +IV stopniu utlenienia $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Reakcje redoks

16.1. Bilans elektronowy

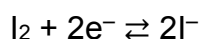
Do ustalenia stechiometrii reakcji, w tym reakcji typu redoks, wymagane jest obustronne zbilansowanie liczby poszczególnych atomów (bilans masy) oraz ładunków, tak by lewa strona równała się prawej. Dopiero wówczas można mówić o równaniu reakcji chemicznej. Zbilansowanie ładunków wynika bezpośrednio z wyrównania liczby elektronów biorących udział w reakcjach połówkowych i powinien być to nadrzędny cel każdego, kto zapisuje równanie reakcji redoks.

Dla reakcji utleniania-redukcji zachodzących w roztworach wodnych przyjmuje się bilansowanie **metodą jonowo-elektronową**. Metoda ta w reakcjach połówkowych uwzględnia takie formy reagentów, które pojawiają się w ostatecznej reakcji zapisywanej w formie jonowej skróconej. Obowiązują tu zatem standardowe zasady podawania w formie:

- zdysocjowanej (jony): mocnych kwasów i zasad, rozpuszczalnych soli,
- niezdisocjowanej (cząsteczki): słabych kwasów i zasad (trudno rozpuszczalnych wodorotlenków), trudno rozpuszczalnych soli, tlenków, wodorków, wolnych pierwiastków, nieelektrolitów (wiele związków organicznych).

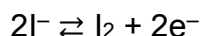
Ponadto, w ramach reakcji połówkowych dotyczących jednej głównej reakcji, nie mogą pojawiać się różne rodzaje jonów wskazujących na odczyn, czyli zapis musi być spójny i uwzględniać albo tylko H^+ , albo tylko OH^- .

Reakcje połówkowe podaje się z obustronnym zapisem strzałek, gdyż przedstawiają one uniwersalne układy redoks, w których w zależności od innych reagentów przemiana może zachodzić w prawą lub lewą stronę. Opierając się na prostym przykładzie przemiany jodu i anionów jodkowych:



wiemy, że interpretując proces od lewej do prawej możliwa jest redukcja jodu do jodków (np. w reakcji z Sn^{2+}). Natomiast interpretując powyższą przemianę od prawej do lewej

proces również jest możliwy, ponieważ jodki można utlenić do jodu (np. w reakcji z $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), przy czym wówczas zapis odwraca się stronami:



tak by zgadzał się z układem reagentów w głównej reakcji. Niekiedy odwracalność procesu jest trudna do zrealizowania w roztworze wodnym, jak ma to miejsce choćby dla połówkowej reakcji utleniania metalicznego sodu do jonów Na^+ . Niemniej zmieniając warunki na bezwodne i przy tym wykorzystując elektrolizę jako wymuszony proces redoks, możemy zredukować jony Na^+ do metalicznego sodu. Zatem w ogólnochemicznym ujęciu praktycznie każda przemiana jest odwracalna, co tradycyjny zapis reakcji połówkowych z obustronnymi strzałkami dobrze odzwierciedla.

16.1.1. Etapy bilansowania reakcji redoks

Ustalenie stechiometrii reakcji redoks można dla ułatwienia podzielić na kilka etapów. Obejmują one kolejno:

- I. Ustalenie atomów zmieniających stopień utlenienia. Określanie konkretnego stopnia utlenienia atomów w metodzie jonowo-elektronowej nie jest potrzebne.
- II. Ustalenie ogólnego odczynu wynikającego z przebiegu reakcji. Ma to istotne znaczenie w całym dalszym postępowaniu, ponieważ należy zdecydować czy możliwe będzie użycie do uzgadniania jonów H^+ , czy też jonów OH^- .
- III. Zapisanie przemiany odpowiadającej utlenianiu i przemiany odpowiadającej redukcji (tworzenie zarysu przyszłych reakcji połówkowych).
- IV. W ramach każdej reakcji połówkowej zbilansowanie stron względem kolejno:
 - 1) atomów innych niż tlen i wodór,
 - 2) atomów tlenu poprzez dopisanie cząsteczek H_2O ,
 - 3) atomów wodoru poprzez dopisanie jonów H^+ lub dla środowiska zasadowego łączny bilans tlenu i wodoru poprzez dopisanie jonów OH^- i cząsteczek H_2O ,
Wskazówka: jony OH^- dopisuje się w danej reakcji połówkowej zawsze po stronie formy na niższym stopniu utlenienia danego atomu.
 - 4) ładunków, poprzez dodanie brakujących elektronów po właściwej stronie (unikając odejmowania elektronów).

- V. Wykonanie właściwego bilansu elektronowego, czyli wymnożenie reakcji półkowych tak, by liczba elektronów była w obu taka sama.
- VI. Zsumowanie stron reakcji półkowych w jedną główną reakcję (z pominięciem elektronów) i uproszczenie powtarzających się indywiduów. Na tym etapie powstaje gotowe równanie reakcji w formie jonowej skróconej.
- VII. W ostatecznym równaniu zawsze warto sprawdzić czy po obu stronach występuje równość liczby poszczególnych atomów oraz równość sum ładunków (czy lewa = prawa).

Opcjonalnie na podstawie powstałego równania w formie jonowej skróconej można zapisać cząsteczkową formę reakcji, dopisując odpowiednie przeciwjony. Przeciwjony powinny być dobrane tak, by powstały cząsteczki rozpuszczalnych w wodzie soli lub mocnych kwasów czy też mocnych zasad.

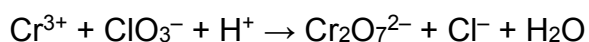
16.1.2. Bilansowanie reakcji w środowisku kwasowym – analiza przykładów

Zbilansowanie reakcji redoks w środowisku kwasowym jest nieco prostsze od środowiska zasadowego, gdyż do ustalenia liczby atomów wodoru można wykorzystywać jony H^+ , które nie wprowadzają dodatkowych atomów tlenu.

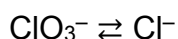
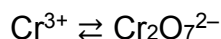
Przykład 1.

Utlenianie Cr^{3+} przy pomocy $KClO_3$ w środowisku stężonego HNO_3 .

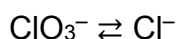
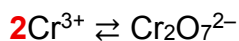
Orientacyjny przebieg:



Następuje utlenienie Cr^{3+} i redukcja ClO_3^- . Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Można podać zarys reakcji półkowych:



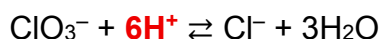
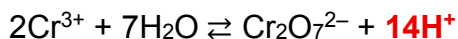
Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór:



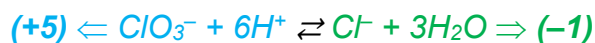
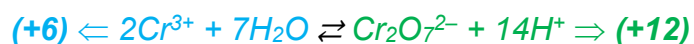
Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H₂O:



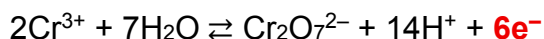
Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H⁺:



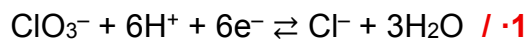
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



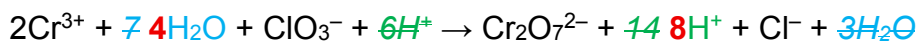
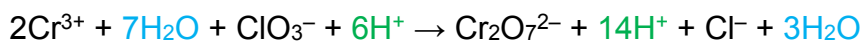
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



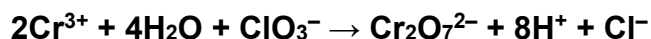
Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połowkowych i skrócenie powtarzających się indywiduów:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:

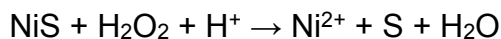


W tym przykładzie ostateczny układ jonów H⁺ i cząsteczek H₂O jest inny niż w podanym na początku orientacyjnym przebiegu, ponieważ protony znalazły się po stronie produktów, a woda po stronie substratów. Nie jest to błąd. Poprawny układ indywiduów takich jak H⁺, OH⁻ i H₂O zawsze musi wynikać z równania reakcji otrzymanego po zbilansowaniu.

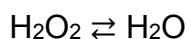
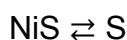
Przykład 2.

Roztworzenie osadu NiS w mieszaninie H₂O₂ i HCl (reakcja przebiega najefektywniej na gorąco).

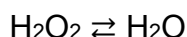
Orientacyjny przebieg:



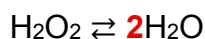
Następuje utlenienie siarczku i redukcja H₂O₂. Nikiel nie zmienia stopnia utlenienia. Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Można podać zarys reakcji połówkowych, pamiętając, że związek trudno rozpuszczalny w wodzie (NiS) oraz H₂O₂ pozostają w postaci cząsteczek:



Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór (w wyniku reakcji uwalniane są wolne jony Ni²⁺, więc takie wykorzystujemy):



Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H₂O:



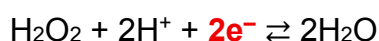
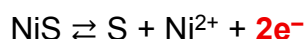
Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H⁺:



Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



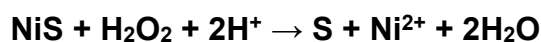
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych:

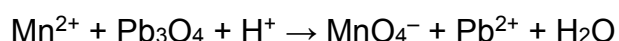


W tym przypadku nie występują powtarzające się indywidua, więc równanie od razu ma najprostszą postać.

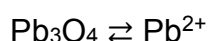
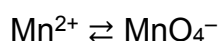
Przykład 3.

Utlenianie Mn^{2+} przy pomocy tlenku mieszanego Pb_3O_4 w środowisku stężonego HNO_3 na gorąco.

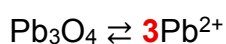
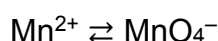
Orientacyjny przebieg:



Następuje utlenienie Mn^{2+} i redukcja Pb_3O_4 . Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Można podać zarys reakcji połówkowych, pamiętając, że tlenek pozostaje w postaci cząsteczki:



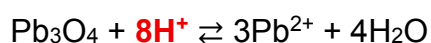
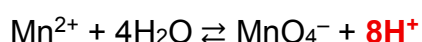
Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór:



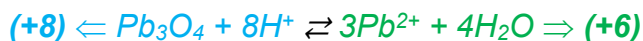
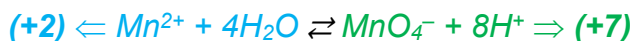
Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H_2O :



Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



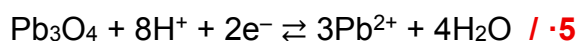
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



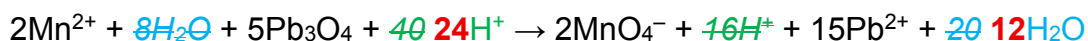
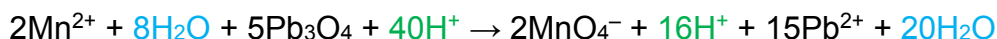
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



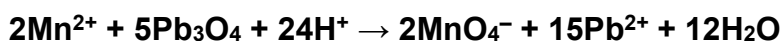
Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych i skrócenie powtarzających się indywiduów:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:

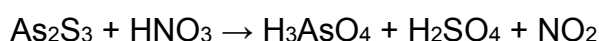


W tym przykładzie, analizując reakcję połówkową z mieszanym tlenkiem ołowiu widać, że określenie liczby elektronów na podstawie stopni utlenienia atomów ołowiu byłoby bardziej problematyczne, ponieważ należałoby wiedzieć, że w Pb_3O_4 występują atomy ołowiu na dwóch różnych stopniach utlenienia (+II i +IV). W opisywanej metodzie, gdzie elektrony wynikają z ładunków, wiedza dotycząca konkretnych stopni utlenienia nie jest konieczna, co niejednokrotnie przyspiesza bilansowanie.

Przykład 4.

Roztwarzanie osadu As_2S_3 w stężonym HNO_3 na gorąco.

Orientacyjny przebieg:



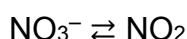
Następuje utlenienie As_2S_3 i redukcja NO_3^- . Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Tym razem orientacyjny przebieg jest podany w formie cząsteczkowej,

więc podając zarys reakcji połówkowych należy od razu przejść na formy jonowe. Przy tym należy pamiętać, że:

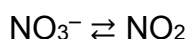
- As_2S_3 to związek trudno rozpuszczalny w wodzie, więc pozostaje w formie cząsteczki,
- H_3AsO_4 to co prawda rozpuszczalny w wodzie, lecz słaby kwas, więc po reakcji biegnącej w środowisku mocnego kwasu (HNO_3) zapisujemy go formie niezdysocjowanej cząsteczki,
- NO_2 to tlenek i jednocześnie gaz, więc również pozostaje w postaci cząsteczki.

Omawiany przykład zawiera dodatkowo ciekawą sytuację, w której utlenieniu ulegają oba atomy cząsteczki As_2S_3 , a po reakcji utlenione atomy zawarte są w odrębnych cząsteczkach H_3AsO_4 i H_2SO_4 . W takim przypadku występuje „podwójne” utlenianie, które ze względów praktycznych najwygodniej jest zawrzeć w jednej reakcji połówkowej.

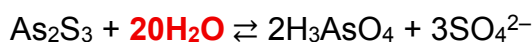
Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe ustalenia, po zdysocjowaniu mocnych kwasów można podać następujący zarys reakcji połówkowych:



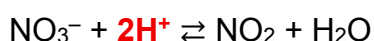
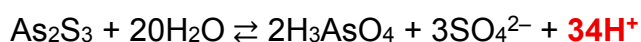
Dalsze postępowanie jest standardowe. Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór:



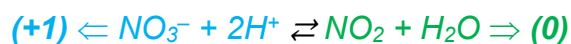
Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H_2O :



Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



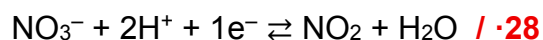
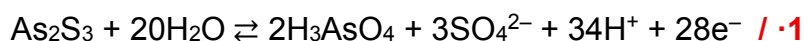
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



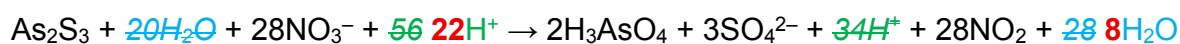
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych i skrócenie powtarzających się indywiduów:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:

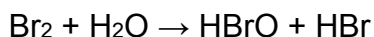


W tym przykładzie w równaniu reakcji pojawiają się cząsteczki wody, niezapisane początkowo w orientacyjnym przebiegu. Dopisanie tych cząsteczek jest potrzebne do ostatecznego zbilansowania.

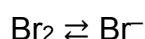
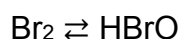
Przykład 5.

Dysproporcjonowanie bromu rozpuszczonego w wodzie.

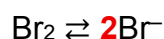
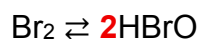
Orientacyjny przebieg:



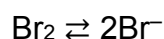
Następuje zarówno utlenienie, jak i redukcja Br_2 . Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Można podać zarys reakcji połówkowych, pamiętając, że HBrO to rozpuszczalny w wodzie, ale słaby kwas (zapis w formie cząsteczki), HBr to kwas mocny (zapis zdysocjowany), a Br_2 to wolny pierwiastek, który musi pozostać w formie cząsteczkowej:



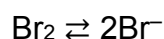
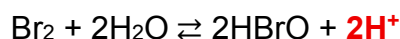
Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór:



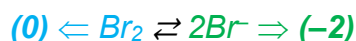
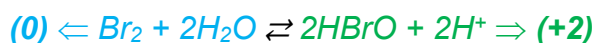
Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H_2O :



Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



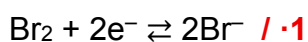
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



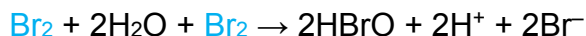
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych:



Akurat w tym przypadku powtarzające się indywidua nie występują po przeciwnych stronach równania, dlatego zamiast upraszczania należy wykonać ich sumowanie celem uporządkowania:



Reakcja ma z wielokrotnione współczynniki, dlatego należy je uprościć, dzieląc strony przez odpowiednią wartość:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:

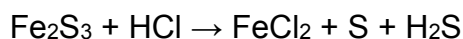


Występujące w tym przykładzie zwielokrotnienie współczynników po zbilansowaniu jest częste zarówno w przypadku reakcji dysproporcjonowania, jak i komproporcjonowania. Ostateczne równanie powinno jednak być przedstawiane w najprostszej możliwej formie.

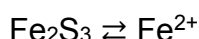
Przykład 6.

Roztworzenie Fe_2S_3 w HCl .

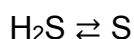
Orientacyjny przebieg:



Następuje zarówno redukcja, jak i utlenienie Fe_2S_3 , ale dotyczy to dwóch różnych atomów, więc nie można mówić o dysproporcjonowaniu. Fe_2S_3 to związek trudno rozpuszczalny w wodzie (zapis w formie cząsteczki), HCl to mocny kwas (zapis jonowy), FeCl_2 to sól rozpuszczalna w wodzie (zapis jonowy), a H_2S to słaby kwas, dodatkowo ulatniający się z roztworu w postaci gazowej (zapis w formie cząsteczki). Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Podanie zarysu reakcji redukcji jest typowe:



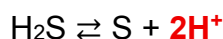
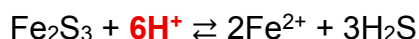
Z kolei w przypadku reakcji utleniania atomów siarki omawiany przykład wymaga specyficznego podejścia. Mianowicie nie jest możliwy zapis $\text{Fe}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{S}$, ponieważ dalej uzgodnienie atomów wymagałoby użycia jonów Fe^{2+} , przez co reakcja utleniania połączyłaby się z reakcją redukcji. Możliwe jest łączenie dwóch reakcji tego samego typu: utleniania kilku atomów (jak w przykładzie 4 powyżej) albo redukcji kilku atomów. Dlatego aniony S^{2-} występujące w Fe_2S_3 należy pozyskać z innego indywiduum, które pojawia się w mieszaninie reakcyjnej. Jest nim H_2S , co prawda występujący po stronie substratów, ale nie ma przeciwwskazań do wykorzystania go w reakcji połówkowej. Można podejrzewać, że ostatecznie i tak zostanie skrócony. Zatem zarys reakcji utleniania z konieczności należy zapisać jako:



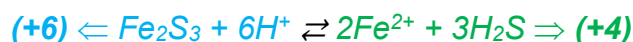
Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór w reakcji redukcji należy przeprowadzić tak, aby zmienił się tylko stopień utleniania Fe. Atomów siarki nie można zbilansować przy pomocy S^0 , bo skutkowałoby to połączeniem się reakcji redukcji z reakcją utleniania. Zatem zapis powinien wyglądać następująco:



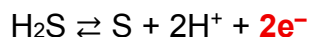
W reakcji nie biorą udziału atomy tlenu, więc następnym etapem jest zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



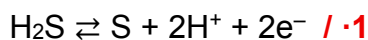
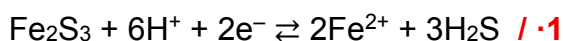
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



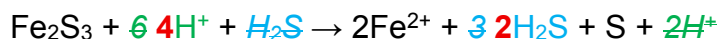
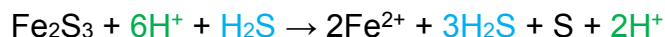
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych i skrócenie powtarzających się indywidualów:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:



Omówiona reakcja jest dobrym przykładem kilku specyficznych sytuacji powiązanych z bilansowaniem reakcji redoks.

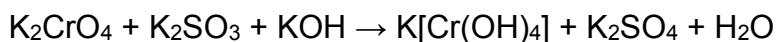
16.1.3. Bilansowanie reakcji w środowisku zasadowym – analiza przykładów

W środowisku zasadowym właściwe bilansowanie reakcji wymaga używania jonów OH^- zamiast jonów H^+ , co jest nieco bardziej skomplikowane, ponieważ jony OH^- wprowadzają zarówno atomy tlenu, jak i wodoru. Można jednak wykorzystać pewne sposoby, które potrafią ułatwić bilansowanie i nabranie w tym odpowiedniej wprawy. Zostaną one omówione jako modyfikacje głównej metody.

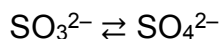
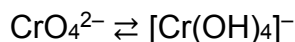
Przykład 1.

Redukcja K_2CrO_4 przy pomocy K_2SO_3 w środowisku silnie zasadowym.

Orientacyjny przebieg:

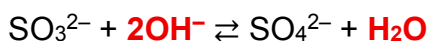
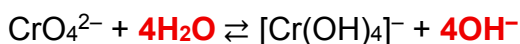


Następuje redukcja CrO_4^{2-} i utlenienie SO_3^{2-} . Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Wszystkie podane związki są rozpuszczalne w wodzie, więc zapisujemy odpowiednie jony. Sól kompleksowa $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ dysocjuje na kation K^+ i anion kompleksowy $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ (bez dalszej dysocjacji anionu). Kationy potasu nie biorą udziału w reakcji redoks. Zatem można podać następujący zarys reakcji półkowych:

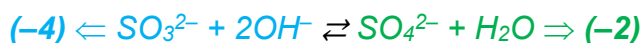
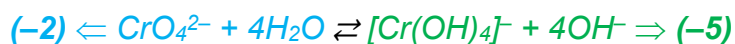


Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór w tym przypadku pomijamy, gdyż nie jest ono potrzebne. Ich liczby zgadzają się w obu reakcjach bez dodatkowych współczynników.

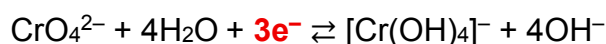
Zbilansowanie atomów tlenu i wodoru łącznie przez dopisanie jonów OH^- (po stronie formy na niższym stopniu utlenienia) i cząsteczek H_2O :



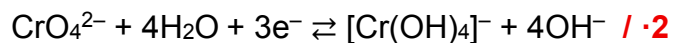
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



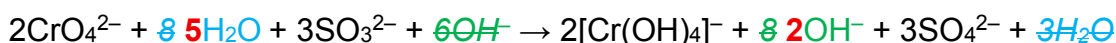
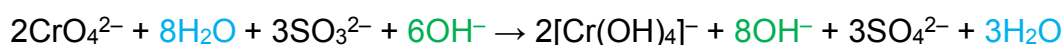
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



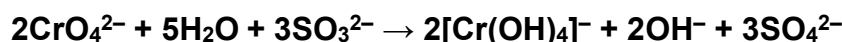
Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych i odpowiednie skrócenie powtarzających się indywiduów:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:

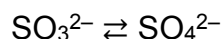
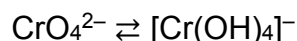


W tym przykładzie ostateczny układ jonów OH^- i cząsteczek H_2O jest inny niż w podanym na początku orientacyjnym przebiegu, ponieważ jony wodorotlenkowe znalazły się po stronie produktów, a woda po stronie substratów. Nie jest to błąd. Poprawny układ indywiduów zawsze musi wynikać z równania reakcji otrzymanego po zbilansowaniu.

Na tym samym przykładzie rozważmy inne metody zbilansowania reakcji w środowisku zasadowym, którymi można posługiwać się w przypadku problemów. Obie modyfikacje rozpoczynają się na etapie bilansowania reakcji połówkowych. W pierwszej modyfikacji wykorzystuje się dokładne określenie stopni utlenienia i ustalenie liczby elektronów na początku, a w drugiej bilans przeprowadzany jest początkowo w środowisku kwasowym z ostatecznym przekształceniem na środowisko zasadowe.

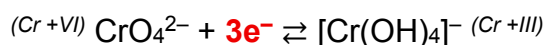
Modyfikacja I – początkowe ustalenie liczby elektronów

Zarys reakcji połówkowych bez zmian:



Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór pomijamy jak poprzednio, ponieważ w obu reakcjach od razu są już one zbilansowane.

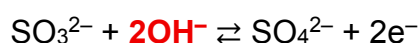
Ustalenie stopni utlenienia atomów chromu i siarki oraz dopisanie liczby elektronów potrzebnych do zmiany stopnia utlenienia:



Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:

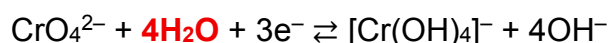


Zbilansowanie ładunków przez dopisanie jonów OH^- :



Zbilansowanie atomów tlenu i wodoru łącznie przez dopisanie cząsteczek H_2O .

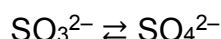
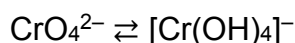
Wskazówka: w trakcie ustalania liczby cząsteczek wody warto w pierwszej kolejności patrzeć na atomy tlenu, wówczas atomy wodoru powinny się zgodzić automatycznie:



Na tym etapie reakcje połówkowe są już zbilansowane. Kolejnym etapem jest bilans elektronowy (mnożenie stron) i dalej tak samo jak opisano wcześniej.

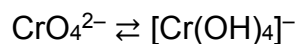
Modyfikacja II – początkowe bilansowanie w środowisku kwasowym

Zarys reakcji połówkowych bez zmian:

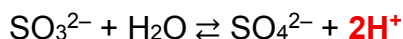
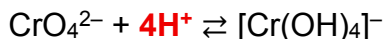


Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór pomijamy jak poprzednio, ponieważ w obu reakcjach od razu są już one zbilansowane.

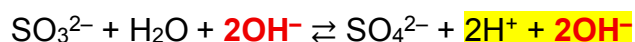
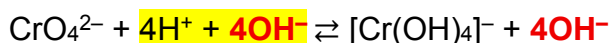
Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H_2O :



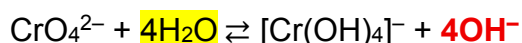
Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



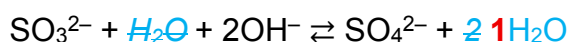
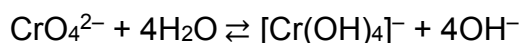
Powrót do środowiska zasadowego poprzez dopisanie jonów OH^- w liczbie równoważnej do jonów H^+ (w każdej reakcji z osobna). Dopisując równoważną liczbę jonów OH^- przy jonach H^+ należy od razu dopisać taką samą liczbę OH^- po drugiej stronie reakcji, aby zachować równość liczby atomów:



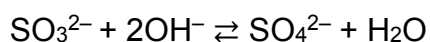
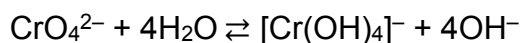
Z połączeń równoważnych ilości jonów H^+ i OH^- powstają cząsteczki wody:



Powtarzające się po przeciwnych stronach równań połówkowych cząsteczki wody należy skrócić do najprostszej postaci:



W ten sposób otrzymujemy reakcje połówkowe ze zbilansowanymi atomami i we właściwym odczynie:



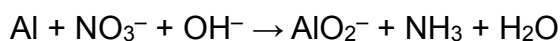
Kolejnym etapem jest bilans ładunków poprzez dopisanie elektronów i dalej tak samo jak w początkowym rozwiązaniu.

Modyfikacja II ma tę przewagę nad poprzednią, że nie wymaga ustalania dokładnych stopni utlenienia, więc może być pomocna w sytuacjach kiedy jest to problematyczne.

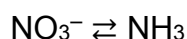
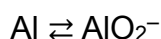
Przykład 2.

Redukcja NO_3^- metalicznym glinem w środowisku silnie zasadowym (reakcja przebiega najefektywniej na gorąco).

Orientacyjny przebieg z utworzeniem metaglinianu zamiast hydroksokompleksu:

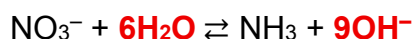
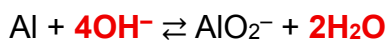


Następuje redukcja NO_3^- i utlenienie glinu. Konkretnie wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Można podać następujący zarys reakcji połówkowych, pamiętając, że NH_3 pozostaje zapisany w formie cząsteczki:

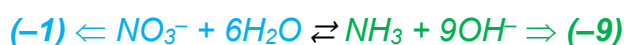
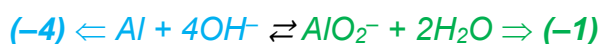


Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór w tym przypadku pomijamy, gdyż nie jest ono potrzebne. Ich liczby zgadzają się w obu reakcjach bez dodatkowych współczynników.

Zbilansowanie atomów tlenu i wodoru łącznie przez dopisanie jonów OH^- (po stronie formy na niższym stopniu utlenienia) i cząsteczek H_2O :



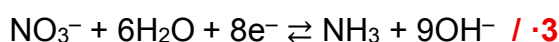
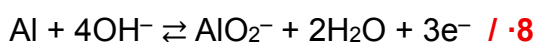
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



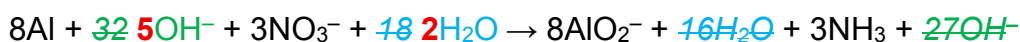
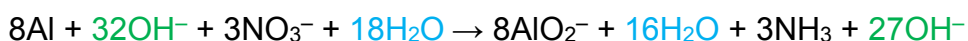
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



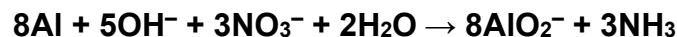
Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych i skrócenie powtarzających się indywiduów:



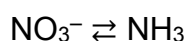
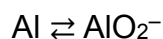
Przedstawienie równania w najprostszej postaci:



W tym przykładzie zarówno jony OH^- , jak i cząsteczki H_2O występują po stronie substratów, mimo że w orientacyjnym przebiegu początkowo zaproponowano inaczej. Nie jest to błąd. Poprawny układ indywiduów zawsze musi wynikać z równania reakcji otrzymanego po zbilansowaniu. Podobnie jak dla poprzedniego przykładu rozważmy dodatkowo możliwe modyfikacje pomocnicze.

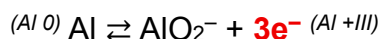
Modyfikacja I – początkowe ustalenie liczby elektronów

Zarys reakcji połówkowych bez zmian:

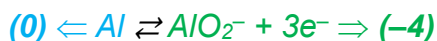


Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór pomijamy jak poprzednio, ponieważ w obu reakcjach od razu są już one zbilansowane.

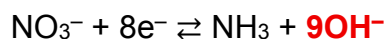
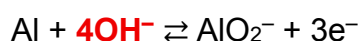
Ustalenie stopni utlenienia atomów glinu i azotu oraz dopisanie liczby elektronów potrzebnych do zmiany stopnia utlenienia:



Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



Zbilansowanie ładunków przez dopisanie jonów OH^- :



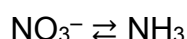
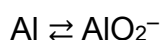
Zbilansowanie atomów tlenu i wodoru łącznie przez dopisanie cząsteczek H_2O :



Na tym etapie reakcje połówkowe są już zbilansowane. Kolejnym etapem jest bilans elektronowy (mnożenie stron) i dalej tak samo jak opisano wcześniej.

Modyfikacja II – początkowe bilansowanie w środowisku kwasowym

Zarys reakcji połówkowych bez zmian:

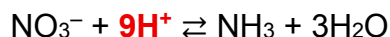
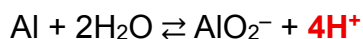


Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór pomijamy jak poprzednio, ponieważ w obu reakcjach od razu są już one zbilansowane.

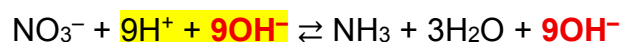
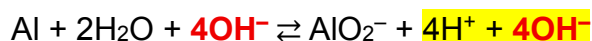
Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H_2O :



Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



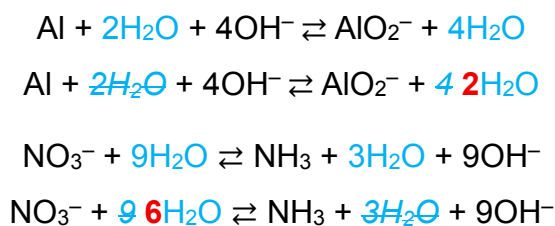
Powrót do środowiska zasadowego poprzez dopisanie jonów OH^- w liczbie równoważnej do jonów H^+ (w każdej reakcji z osobna). Dopisując równoważną liczbę jonów OH^- przy jonach H^+ należy od razu dopisać taką samą liczbę OH^- po drugiej stronie reakcji, aby zachować równość liczby atomów:



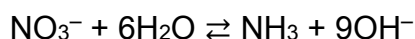
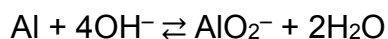
Z połączeń równoważnych ilości jonów H^+ i OH^- powstają cząsteczki wody:



Powtarzające się po przeciwnych stronach równań połówkowych cząsteczki wody należy skrócić do najprostszej postaci:



W ten sposób otrzymujemy reakcje połówkowe ze zbilansowanymi atomami i we właściwym odczynie:

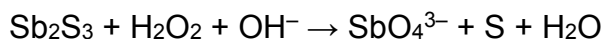


Kolejnym etapem jest bilans ładunków poprzez dopisanie elektronów i dalej tak samo jak w początkowym rozwiązaniu.

Przykład 3.

Roztworzenie Sb_2S_3 w mieszaninie H_2O_2 i KOH .

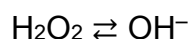
Orientacyjny przebieg:



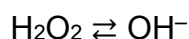
Następuje utlenienie Sb_2S_3 i redukcja H_2O_2 . Przed podaniem zarysu reakcji połówkowych należy zauważyć, że:

- Utlenieniu ulegają oba atomy cząsteczki Sb_2S_3 , a po reakcji utlenione atomy zawarte są w odrębnych indywiduach: SbO_4^{3-} i S . W takiej sytuacji występuje „podwójne” utlenianie, które najwygodniej jest zawrzeć w jednej reakcji połówkowej.
- Redukcję H_2O_2 można zapisać jako przemianę do H_2O , ale wygodniej jest od razu użyć jonów OH^- , które w ogólnym ujęciu występują w mieszaninie reakcyjnej i w których stopień utlenienia atomu tlenu jest taki sam jak w cząsteczce H_2O . Wówczas zbilansowanie reakcji redukcji będzie bardzo szybkie.

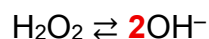
Konkretne wartości stopni utlenienia nie są potrzebne. Biorąc pod uwagę powyższe komentarze można podać następujący zarys reakcji połówkowych:



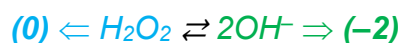
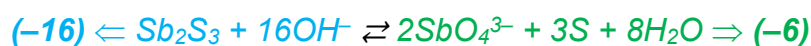
Zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór:



Zbilansowanie atomów tlenu i wodoru łącznie przez dopisanie jonów OH^- (po stronie formy na niższym stopniu utlenienia) i cząsteczek H_2O :



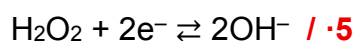
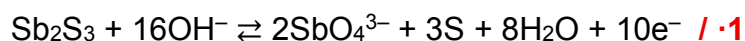
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie każdej reakcji przedstawiają się następująco:



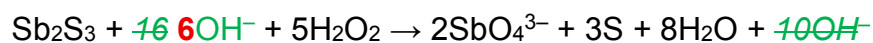
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie elektronów:



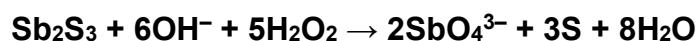
Właściwy bilans elektronowy (mnożenie stron):



Zsumowanie stron reakcji połówkowych i odpowiednie skrócenie powtarzających się indywiduów:



Przedstawienie równania w najprostszej postaci:



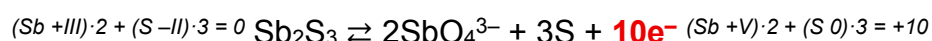
Podobnie jak w przypadku poprzedniego przykładu rozważmy dodatkowo możliwe modyfikacje pomocnicze. Zostaną one opisane tylko dla bilansowania połówkowej reakcji utleniania, ponieważ zbilansowanie połówkowej reakcji redukcji H_2O_2 w omawianym przykładzie jest bezproblemowe.

Modyfikacja I – początkowe ustalenie liczby elektronów

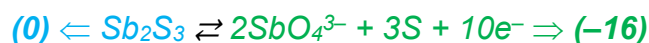
Zarys reakcji półokowej oraz zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór pozostają bez zmian:



Ustalenie stopni utlenienia atomów antymonu i siarki w tym przypadku wymaga ich wymnożenia i zsumowania. Dopiero na podstawie sum można dopisać odpowiednią liczbę elektronów:



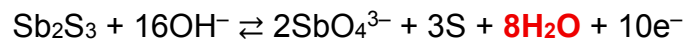
Na tym etapie sumaryczne ładunki po lewej i prawej stronie przedstawiają się następująco:



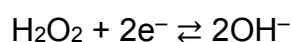
Zbilansowanie ładunków przez dopisanie jonów OH^- :



Zbilansowanie atomów tlenu i wodoru łącznie przez dopisanie cząsteczek H_2O :



Na tym etapie reakcja utleniania jest już zbilansowana. Dla reakcji redukcji posłkowanie się omawianą modyfikacją nie jest potrzebne ze względu na jej prostotę, więc reakcja redukcji pozostaje bez zmian względem wcześniejszego omówienia:



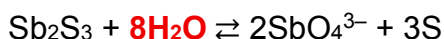
Kolejnym etapem jest bilans elektronowy (mnożenie stron) i dalej tak samo jak opisano wcześniej.

Modyfikacja II – początkowe bilansowanie w środowisku kwasowym

Zarys reakcji półokowej oraz zbilansowanie atomów innych niż tlen i wodór pozostają bez zmian:



Zbilansowanie atomów tlenu przez dopisanie cząsteczek H_2O :



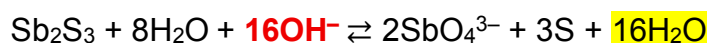
Zbilansowanie atomów wodoru przez dopisanie jonów H^+ :



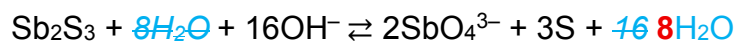
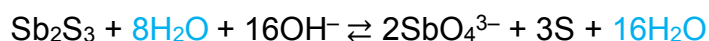
Powrót do środowiska zasadowego poprzez dopisanie jonów OH^- w liczbie równoważnej do jonów H^+ . Dopisując równoważną liczbę jonów OH^- przy jonach H^+ należy od razu dopisać taką samą liczbę OH^- po drugiej stronie reakcji, aby zachować równość liczby atomów:



Z połączeń równoważnych ilości jonów H^+ i OH^- powstają cząsteczki wody:



Powtarzające się po przeciwnych stronach równania połówkowego cząsteczki wody należy skrócić do najprostszej postaci:



W ten sposób otrzymujemy reakcję połówkową ze zbilansowanymi atomami i we właściwym odczynie:



Kolejnym etapem jest bilans ładunków poprzez dopisanie elektronów i dalej tak samo jak w początkowym rozwiązaniu.

16.1.4. Bilansowanie reakcji bez określonego środowiska – analiza przykładów

Niekiedy występują sytuacje, gdzie z zapisu reakcji nie da się bezpośrednio wywnioskować, czy przebiega ona w środowisku kwasowym, czy zasadowym. Może to generować wątpliwości, których indywiduów używać do bilansowania. W takich przypadkach środowisko przebiegu należy ustalić na podstawie analizy form reagentów lub ogólnej wiedzy dotyczącej warunków przebiegu danej reakcji.

Bilansowanie poniższych przykładów będzie podane w formie skrótowej. Postępowanie krok po kroku wyglądałoby analogicznie do przypadków opisanych we wcześniejszych podrozdziałach.

Przykład 1.

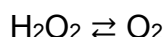
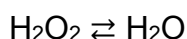
Rozkład H_2O_2 .

Orientacyjny przebieg:

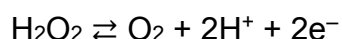
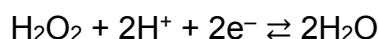


Następuje zarówno utlenienie, jak i redukcja atomów tlenu w H_2O_2 (dysproporcjonowanie). Bilansowanie w środowisku kwasowym wydaje się w tym przypadku najprostszym i poprawnym rozwiązaniem, ponieważ w tablicach można odnaleźć potencjały standardowe odpowiednich układów redoks, w których reakcje półkowe zapisywane są właśnie z udziałem jonów H^+ . Ponadto w środowisku zasadowym H_2O_2 występuje w formie zjonizowanej, ze względu na zdolność do odłączania jednego ze swoich protonów z utworzeniem jonów HO_2^- . Z tych względów bilans przedstawionej reakcji wykonuje się w środowisku kwasowym.

Zarys reakcji półkowych:



Reakcje półkowe zbilansowane względem atomów i ładunków:



Reakcje mają taką samą liczbę elektronów, więc od razu są też zbilansowane elektronowo.

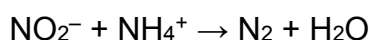
Po zsumowaniu stron i skróceniu jonów H^+ otrzymujemy ostateczne równanie:



Przykład 2.

Redukcja NO_2^- przy pomocy NH_4Cl na gorąco.

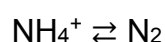
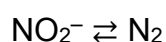
Orientacyjny przebieg:



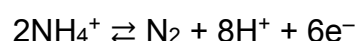
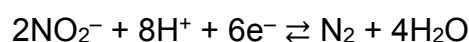
Następuje redukcja NO_2^- oraz utlenienie NH_4^+ . W obu przypadkach procesy dotyczą atomów azotu, które mają dwa różne stopnie utlenienia, ale ostatecznie przechodzą

na jeden wspólny, dając cząsteczkę N_2 (komproporcjonowanie). Środowisko, w którym przebiega reakcja można ustalić przykładowo na podstawie hydrolizy użytych soli. Typowym źródłem anionów NO_2^- jest $NaNO_2$ lub KNO_2 , a dla NH_4^+ w przykładzie podano NH_4Cl . W takim przypadku NO_2^- ulega hydrolizie anionowej, dając odczyn zasadowy, a NH_4^+ hydrolizie kationowej, dając odczyn kwasowy. Jednak stała hydrolizy NO_2^- jest mniejsza od stałej hydrolizy NH_4^+ , więc przewagę ma odczyn kwasowy. Bilansowanie przeprowadzimy używając jonów H^+ .

Zarys reakcji połówkowych:

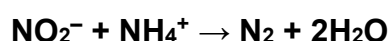


Reakcje połówkowe zbilansowane względem atomów i ładunków:



Reakcje mają taką samą liczbę elektronów, więc od razu są też zbilansowane elektronowo.

Po zsumowaniu stron i skróceniu jonów H^+ otrzymujemy równanie ze zwielokrotnionymi współczynnikami. Po podzieleniu obu stron przez 2 powstaje ostateczna postać:



Przykład 3.

Spontaniczne dysproporcjonowanie ClO^- .

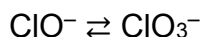
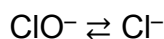
Orientacyjny przebieg:



Następuje zarówno utlenienie, jak i redukcja atomów chloru w ClO^- . Jony ClO^- zapisane w powyższej postaci pochodzą z rozpuszczonej i zdysocjowanej soli typu $NaClO$ lub $KClO$. Są to sole mocnych zasad i słabego kwasu, więc ich odczyn jest zasadowy. Ponadto w środowisku kwasowym nastąpiłoby wyparcie kwasu $HClO$ i jego dalsze reakcje (komproporcjonowanie z Cl^- z utworzeniem cząsteczkowego chloru). Ze względu na takie właściwości chemiczne anionów ClO^- , stwierdzamy zasadowe

środowisko przedstawionej reakcji i bilansowanie przeprowadzamy używając jonów OH^- .

Zarys reakcji połówkowych:



Reakcje połówkowe zbilansowane względem atomów i ładunków:



Zbilansowanie elektronów wymaga wymnożenia pierwszej reakcji przez 2. Następnie po zsumowaniu stron i skróceniu OH^- i H_2O otrzymujemy ostateczne równanie:



16.2. Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji redoks

Reakcje redoks można podzielić na samorzutne i wymuszone, w zależności od kierunku przepływu elektronów oraz związanych z tym efektów energetycznych. Reakcje samorzutne przebiegają bez dostarczania energii z zewnątrz, a ich siłą napędową jest dodatnia wartość potencjału ogniwa oraz ujemna zmiana energii swobodnej Gibbsa. Przykładem są procesy zachodzące w ogniwach galwanicznych, takich jak ogniwo Daniella, w których energia chemiczna spontanicznie przekształca się w energię elektryczną. Do samorzutnych zaliczają się też wszystkie typowe reakcje redoks, w których po zmieszaniu dwóch reagentów ze sobą, proces zachodzi spontanicznie. Wszystkie reakcje omówione w rozdziałach 14 i 15 mają właśnie charakter przemian samorzutnych. Z kolei reakcje wymuszone wymagają dostarczenia energii, najczęściej elektrycznej, aby odwrócić naturalny kierunek przepływu elektronów. Typowym przykładem jest elektroliza, podczas której dostarczany prąd powoduje redukcję i utlenianie substancji wbrew ich tendencjom termodynamicznym. W ten sposób reakcje redoks mogą pełnić podwójną rolę: być źródłem energii lub umożliwiać syntezę określonych związków.

Mając do dyspozycji odpowiednie tablice zawierające wartości potencjałów standardowych różnych półogniw, można przewidywać kierunek reakcji redoks

zachodzących samorzutnie. Tego typu reakcje zostaną omówione w ramach tego podrozdziału.

16.2.1. Podstawy teoretyczne

W niektórych tablicach, oprócz potencjałów standardowych półogniw metalicznych, można także odnaleźć wartości E° innych układów redoks. Schematy tych układów oraz reakcje połówkowe są zapisywane zgodnie z konwencją, w której forma na wyższym stopniu utlenienia jest podawana na początku, jednak należy pamiętać, że w zależności od warunków (zestawienia z innym układem redoks) reakcja może zachodzić w dowolnym kierunku (stąd strzałki skierowane w obie strony). Przykłady schematów układów redoks i odpowiadających im reakcji połówkowych zostały przedstawione w Tabeli 16.1. W zapisach schematów układów pionowa kreska „|” to umowne oznaczenie granicy faz między formą utlenioną a zredukowaną.

Tabela 16.1. Wybrane układy redoks.

Schemat układu redoks	Reakcja połówkowa zachodząca w półogniwie	E° [V]
$\text{CrO}_4^{2-} [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- , \text{OH}^-$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^-$	-0,72
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
$\text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,32
$\text{I}_2 \text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{H}^+ , \text{NO}_3^- \text{NO}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2 \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36

Na podstawie znajomości wartości E° dwóch dowolnych układów redoks można określić kierunek przebiegu reakcji połówkowych, a tym samym ustalić przebieg całej reakcji. Aby to zrobić należy obliczyć wartość ΔE° zgodnie z zależnością przedstawioną dla obliczania SEM (patrz podrozdział 15.1.), a więc od wartości potencjału standardowego przewidywanej reakcji redukcji (E_K) należy odjąć wartość potencjału standardowego przewidywanej reakcji utleniania (E_A). Wówczas:

- jeżeli $\Delta E^\circ > 0$, to reakcja zachodzi w kierunku tworzenia produktów,

- jeżeli $\Delta E^\circ < 0$, to reakcja zachodzi w kierunku tworzenia substratów, czyli *de facto* nie zachodzi.

Formalnie w obliczeniach elektrochemicznych ΔE° można stosować, jeśli stężenia wszystkich reagentów wynoszą 1 mol/dm³, natomiast jeśli stężenia są inne, to potencjał ogniwa można wyznaczyć w oparciu o równanie Nernsta.

Równanie Nernsta jest zależnością wyrażającą równowagowy potencjał półogniwa (E) względem jego potencjału standardowego (E°), stężeń substancji biorących udział w procesie elektrodowym oraz pozostałych warunków, które mogą być inne niż standardowe. Ogólną postać równania można przedstawić następująco:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{[\text{utl.}]}{[\text{red.}]} \right)$$

gdzie:

E – równowagowy potencjał półogniwa,

E° – potencjał standardowy,

R – stała gazowa (8,314 J·K⁻¹mol⁻¹),

T – temperatura wyrażona w kelwinach,

n – liczba elektronów wymienianych w reakcji półokowej,

F – stała Faradaya (96485 C·mol⁻¹),

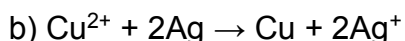
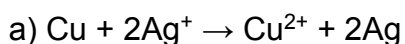
[utl.] – stężenie molowe formy utlenionej

[red.] – stężenie molowe formy zredukowanej.

Znajomość wartości potencjałów redoks pozwala przewidywać kierunek przebiegu reakcji, natomiast nie dostarcza informacji o jej szybkości, a niektóre reakcje redoks w sposób samorzutny zachodzą bardzo wolno. Aby mieć pewność, że reakcja w warunkach standardowych będzie odpowiednio efektywna, potencjały odpowiednich półogniw redoks powinny różnić się o **co najmniej 0,3 V** (wartość przybliżona).

16.2.2. Przewidywanie kierunku z wykorzystaniem obliczeń

Przeprowadźmy analizę przykładu reakcji metali w roztworach soli w celu określenia, która z nich ma właściwy kierunek przebiegu:

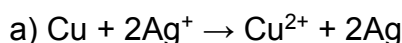


Na podstawie wartości E° odpowiednich półogniw (patrz tablice) można obliczyć, że dla reakcji:

$$\text{a) } \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V} \Rightarrow \Delta E^\circ > 0$$

$$\text{b) } \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0,34 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = -0,46 \text{ V} \Rightarrow \Delta E^\circ < 0$$

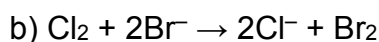
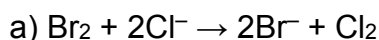
Zatem reakcja będzie zachodziła samorzutnie w przypadku:



ponieważ $\Delta E^\circ > 0$. Miedź zredukuje jony Ag^+ do metalicznego srebra, ale metaliczne srebro nie będzie w stanie zredukować jonów Cu^{2+} .

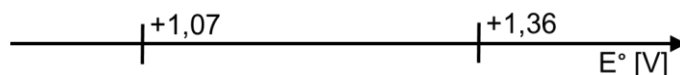
16.2.3. Przewidywanie kierunku z wykorzystaniem reguły zegara

Reguła zegara umożliwia określenie kierunku przebiegu reakcji utleniania i redukcji na podstawie analizy wartości potencjałów standardowych półogniw. Przeprowadźmy analizę przykładu prostych reakcji dotyczących właściwości utleniających fluorowców określając, która z nich ma właściwy kierunek przebiegu:

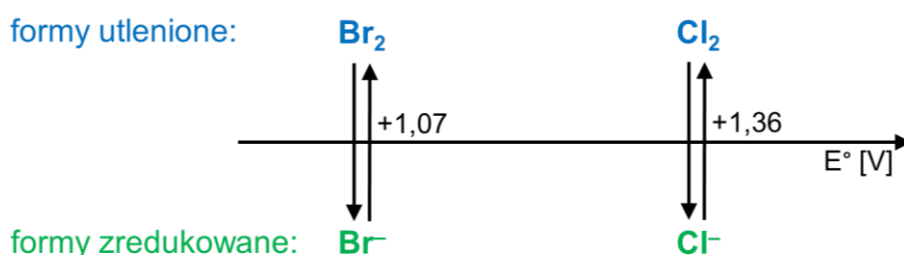


W celu określenia kierunku przebiegu reakcji należy kolejno:

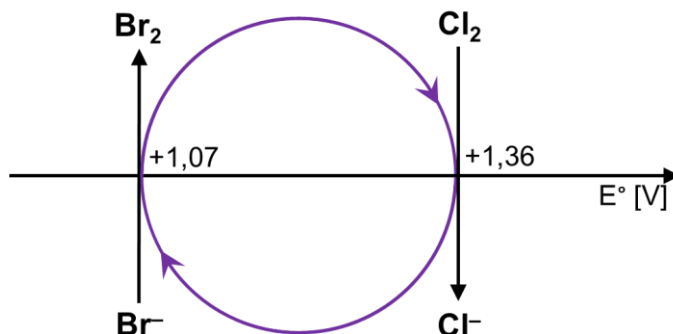
- 1) Odszukać w literaturze wartości E° odpowiednich reakcji półokowych (patrz Tabela 16.1).
- 2) Nanieść wartości E° na oś potencjału rosnąco:



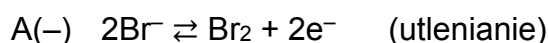
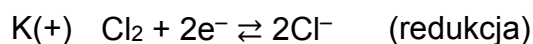
- 3) Formy utlenione zapisać nad osią, a zredukowane pod osią potencjału:



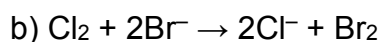
- 4) Przez punkty odpowiadające obu wartościom E° narysować okrąg zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara:



Wówczas można zauważyć, że:



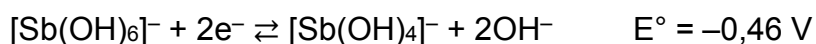
Po wykonaniu powyższych czynności należy pamiętać, że przemiana chemiczna jest możliwa tylko zgodnie z ruchem wskazówek zegara, a w przeciwnym kierunku nie zachodzi. Zatem właściwy kierunek przebiegu ma reakcja:



Chlor o $E^\circ_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = 1,36\text{ V}$, jako silny utleniacz utleni jony Br^- do bromu o $E^\circ_{\text{Br}_2|\text{Br}^-} = 1,07\text{ V}$. Z kolei brom nie będzie w stanie utlenić jonów Cl^- do chloru.

16.2.4. Przewidywanie kierunku dla bardziej złożonych reakcji połówkowych

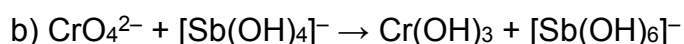
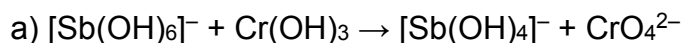
Rozważmy przykład opierający się na następujących półogniwach zawierających związki antymonu i chromu:



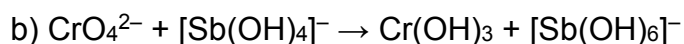
Obie reakcje są podane w klasycznej konwencji zgodnej z zapisami tablicowymi, gdzie forma na wyższym stopniu utlenienia jest po lewej. Są to zawsze typowe, uzgodnione reakcje połówkowe, które można będzie później wykorzystać.

Teoretyczne funkcje utleniaczy mogą pełnić związki zawierające odpowiednie pierwiastki na wyższych stopniach utlenienia, czyli $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ (antymon +V) oraz

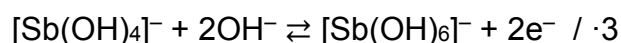
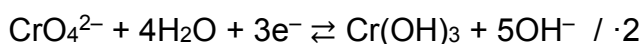
CrO_4^{2-} (chrom +VI). Natomiast teoretyczne funkcje reduktorów mogą pełnić związki zawierające odpowiednie pierwiastki na niższych stopniach utlenienia, czyli $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ (antymon +III) oraz $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (chrom +III). Z teorii dotyczącej przebiegu reakcji redoks wiemy, że możliwe są tylko dwa warianty przebiegu reakcji sumarycznej, ponieważ możemy zestawić po jednej stronie reakcji połączenie utleniacz + reduktor, a nie utleniacz + utleniacz, czy też reduktor + reduktor. Zatem w ramach podanego przykładu teoretycznie możliwe są jedynie następujące schematy przemian:



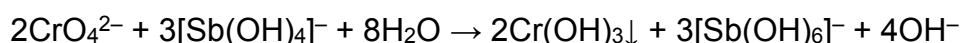
Teraz konieczne jest ustalenie, który ze schematów przedstawia właściwą przemianę. Do tego celu można użyć jednej z opisanych wyżej metod, czyli wykonać odpowiednie obliczenia lub skorzystać z reguły zegara, zatem należy się oprzeć na wartościach E° . Skrótowno rzecz ujmując, dochodzimy do wniosku, że z półogniwa o wyższej wartości E° ($-0,12 \text{ V}$) wybieramy utleniacz (CrO_4^{2-}), a z półogniwa o niższej wartości E° ($-0,46 \text{ V}$) wybieramy reduktor ($[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$). Zatem poprawna jest przemiana:



Do zapisania właściwego, uzgodnionego równania reakcji wystarczy wykorzystać podane na początku reakcje półkowe, z tym że w reakcji zawierającej związki antymonu trzeba zamienić miejscami reagenty, gdyż już wiadomo, że reduktorem jest $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$, więc reakcja półkowa musi wg interpretacji od lewej do prawej uwzględniać jego utlenianie:



Po wymnożeniu i zsumowaniu stron uzyskujemy ostateczne równanie zachodzącej reakcji:



Zatem właściwy przebieg reakcji można skomentować następująco: jony $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ mogą zredukować jony CrO_4^{2-} do wodorotlenku chromu(III) lub innymi słowy jony CrO_4^{2-} mogą utlenić jony $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ do $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$. Z kolei wodorotlenek chromu(III) nie może zredukować jonów $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ do jonów $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ lub innymi

słowy jony $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ nie mogą utlenić wodorotlenku chromu(III) do jonów chromianowych(VI).

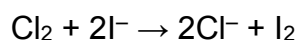
16.2.5. Przebieg reakcji w mieszaninie kilku reduktorów lub utleniaczy

Jeśli w roztworze znajduje się kilka reduktorów lub utleniaczy, to jako pierwsze reagują układy o większej różnicy potencjałów. Załóżmy, że w roztworze występuje mieszanina dwóch typowych reduktorów: Br^- oraz I^- , oraz że zostaje przeprowadzona dla nich reakcja z Cl_2 , gdzie woda chlorowa jest dodawana porcjami. Wówczas:

- jako pierwsze reagują jodki, ponieważ:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{I}_2|\text{I}^-} = 1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,82 \text{ V}$$

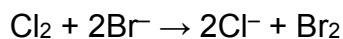
zatem pierwszą zachodzącą reakcją jest wydzielenie jodu:



- po całkowitym utlenieniu jodków (pomijając zachodzące reakcje poboczne) reagują bromki, ponieważ:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{Br}_2|\text{Br}^-} = 1,36 \text{ V} - 1,07 \text{ V} = 0,29 \text{ V}$$

zatem brom wydziela się w drugiej kolejności:



Opisaną zależność można wyrazić też inaczej, mianowicie w mieszaninie reduktorów jako pierwszy będzie reagował najsilniejszy z nich, czyli taki, któremu odpowiada najniższa wartość E° odpowiedniego półogniwa. Podobnie w mieszaninie utleniaczy jako pierwszy będzie reagował najsilniejszy z nich, czyli taki, któremu odpowiada najwyższa wartość E° odpowiedniego półogniwa.

Odpowiedzi do zadań rachunkowych

Rozdział 6.

6.1. 13,46%

6.2. 19,53 g

6.3. 20,20 g

6.4. 12,30 g

6.5. 50,00 cm³, czyli 5,0 mmol NaOH

6.6. 0,40 mol/dm³

6.7. 8,50 g

6.8. 0,84 mol/dm³

6.9. 6,64%

6.10. 1,45 mol/dm³

6.11. a) 3,77%; b) 0,33 mol/dm³

6.12. a) Fe²⁺ 39,01 mmol/dm³, NH₄⁺ 78,02 mmol/dm³, SO₄²⁻ 78,02 mmol/dm³

b) Fe²⁺ 0,218%, NH₄⁺ 0,141%, SO₄²⁻ 0,750%

c) Fe²⁺ 4,36 mg, NH₄⁺ 2,82 mg, SO₄²⁻ 14,99 mg

6.13. 120,00 cm³

6.14. 11,00%

6.15. 4,08%

6.16. 343,33 cm³

6.17. 3,88%

6.18. 18,68%

6.19. 32 g

6.20. nie wykrysz

6.21. 13 g

6.22. 49,20 g

Rozdział 10.

10.1. a) 12,11; b) 1,30; c) $3,02 \cdot 10^{15}$; d) $1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; e) $3 \cdot 10^{-4}\%$; f) 6,97;
g) $p_aH = -0,16$ (p_aH jako oznaczenie pH z uwzględnieniem aktywności H^+)

10.2. wzrośnie do wartości 1,59

10.3. 13,11

10.4. $0,35 \text{ cm}^3$

10.5. $pOH_1 = 12,26$; $pOH_2 = 11,08$

10.6. 0,30

10.7. stosunek 1:30,6 (10:306); $pH = 11,35$

10.8. $1,50 \text{ dm}^3$

10.9. a) 12,65; b) 12,59

10.10. 1,19

10.11. 14,6 mg

10.12. $0,022 \text{ mol/dm}^3$

10.13. a) 3,55; b) do 120 cm³; c) 97 cm³

10.14. 13,37

10.15. 9,97

10.16. 3,10

10.17. 0,22

10.18. 0,019 mol/dm³

10.19. 33,6:1 (336:10)

10.20. z 11,34 na 10,24

10.21. 1,51

10.22. 0,042 g NaOH i 0,010 g KOH

10.23. 23,1%

Rozdział 13.

13.1. 441,18 g

13.2. 176 g

13.3. wykrystalizuje 3,08 g

13.4. 47,9 g hydratu/100 g H₂O

13.5. 297 g hydratu; stężenie 33,97%

13.6. CaF₂ jest lepiej rozpuszczalny (większa rozpuszczalność molowa);
CaF₂ s = $2,15 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, AgCl s = $1,34 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

13.7. BaF₂ > Ag₃PO₄ > BaSO₄, ponieważ: BaF₂ s = $7,52 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³,
Ag₃PO₄ s = $4,26 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, BaSO₄ s = $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

- 13.8.** $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{ZnCO}_3 < \text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ponieważ: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $s = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, ZnCO_3 $s = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, Ag_2CrO_4 $s = 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
- 13.9.** a) pomimo lepszej rozpuszczalności $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ równej $8,20 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, w porównaniu do LaPO_4 , którego rozpuszczalność wynosi $6,08 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$, o efektywnym wiązaniu fosforanów w jelicie decyduje powstanie w środowisku żołądka (HCl) bardzo dobrze rozpuszczalnej soli LaCl_3 , która następnie reaguje w jelicie z fosforanami, tworząc trudno rozpuszczalny LaPO_4 ; b) 15 mmol/dm^3 ; c) $683,7 \text{ mg}$ (*punkty b i c obliczane na podstawie stechiometrii reakcji*)
- 13.10.** Pb^{2+} $0,25 \text{ g/dm}^3$; I^- $0,31 \text{ g/dm}^3$
- 13.11.** rozpuszczalność: $4,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, czyli $17,8 \text{ mg/dm}^3$; $[\text{Ag}^+] = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
- 13.12.** $K_{\text{so}} = 1,0 \cdot 10^{-72}$
- 13.13.** $2,00 \text{ mg Mg}^{2+}$ oraz $3,12 \text{ mg F}^-$
- 13.14.** a) w roztworze Ag_2CrO_4 jest o $12,6 \text{ mg Ag}^+/\text{dm}^3$ więcej niż w roztworze AgCl ; b) w roztworze Ag_3PO_4 jest o $13,7 \text{ mg Ag}^+/\text{dm}^3$ więcej niż w roztworze AgBr
- 13.15.** $\text{pK}_{\text{so}} = 36,8$
- 13.16.** $[\text{OH}^-] = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = 10,35$
- 13.17.** $1,2 \text{ litra wody}$; $\text{pH} = 12,3$
- 13.18.** $K_{\text{so}} = 1,10 \cdot 10^{-24}$
- 13.19.** $2,24 \text{ g}$
- 13.20.** $K_{\text{so}} = 3,01 \cdot 10^{-17}$; $\text{pH} = 8,59$
- 13.21.** $[\text{OH}^-]$ zmniejszono ok. $9,2$ razy; pH zmalało o ok. $0,97$ jednostki
- 13.22.** 300 cm^3 wody; wzrost o $89,2 \text{ }\mu\text{g}$
- 13.23.** kolejność: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, następnie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $[\text{PO}_4^{3-}]$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 4,28 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 5,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

13.24. wytrąci się BaSO_4 ; $I_j \text{BaSO}_4 = 1,11 \cdot 10^{-4}$; $I_j \text{SrSO}_4 = 1,03 \cdot 10^{-10}$

13.25. a) tak, $I_j \text{AgCl} = 2,50 \cdot 10^{-5}$; b) nie, $I_j \text{MgC}_2\text{O}_4 = 2,50 \cdot 10^{-5}$; c) nie, $I_j \text{Ag}_2\text{SO}_4 = 1,25 \cdot 10^{-7}$; d) tak, $I_j \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 = 3,13 \cdot 10^{-12}$

13.26. a) nie, $I_j \text{CaF}_2 = 1,44 \cdot 10^{-13}$; b) tak, $I_j \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 3,46 \cdot 10^{-22}$

13.27. tak, wytrąci się BaSO_4 , bo jego $I_j = 1,98 \cdot 10^{-7}$; PbF_2 nie wytrąci się, bo jego $I_j = 2,50 \cdot 10^{-9}$

13.28. 3:50 lub dokładniej 299:5000

13.29. $15,12 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$

13.30. tak, $I_j \text{AgI} = 1,81 \cdot 10^{-3}$

13.31. tak, wytrąci się $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bo jego $I_j = 2,62 \cdot 10^{-10}$; MgF_2 nie wytrąci się, bo jego $I_j = 4,50 \cdot 10^{-9}$

13.32. a) $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$; b) $9,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{dm}^3$; c) $6,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{dm}^3$

13.33. $3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$

13.34. maksymalnie $2,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{dm}^3$

13.35. $2,06 \text{ g Pb}^{2+}$ oraz $0,160 \text{ g Br}^-$

13.36. $K_{\text{so}} = 6,31 \cdot 10^{-12}$

13.37. $85,7 \text{ mg}$; 1,88 razy

13.38. $2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{dm}^3$

13.39. 99,8%

13.40. $585,5 \text{ mg}$

13.41. $4,40 \cdot 10^{-3}\%$

1. Atkins P., Jones L., Laverman L., *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa 2020.
2. Atkins P., Overton T., Rourke J. et al., *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York 2010.
3. Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom I i II, PWN, Warszawa 2010.
4. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L., *Chemia nieorganiczna – podstawy*, PWN, Warszawa 2002.
5. Galus Z. (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2010.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., *Inorganic chemistry*, Pearson, London 2012.
7. Hulanicki A., *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2016.
8. Kocjan R. (red.), *Chemia analityczna*, tom I, PZWL, Warszawa 2002.
9. Kowalczyk-Dembińska H., Łukaszewicz J., *Chemia ogólna i jakościowa analiza chemiczna: Ćwiczenia laboratoryjne*, część I, Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń 2008.
10. Lee J. D., *Zwięzła chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1998.
11. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, tom I, PWN, Warszawa 2004.
12. Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2004.
13. Pazdro K. M., Rola-Noworyta A., *Akademicki zbiór zadań z chemii ogólnej*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa 2017.
14. Persona A., Reszko-Zygmunt J., Gęca T., *Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej z pełnymi rozwiązaniami*, Medyk, Warszawa 2019.

Stałe dysocjacji wybranych kwasów i zasad

(podano wartości ujemnych logarytmów stałych dysocjacji w temperaturze 25 °C, dla siły jonowej $I = 0$)

Wzór kwasu	pK_a
H_3AsO_3	9,2
$H_2AsO_3^-$	12,1
$HAsO_3^{2-}$	13,4
H_3AsO_4	2,2
$H_2AsO_4^-$	6,9
$HAsO_4^{2-}$	11,5
H_3BO_3	(pK_{a1}) 9,2
HBr	< 0
HBrO	8,7
HBrO ₃	0,7
H_2CO_3	6,4
HCO_3^-	10,3
HCl	< 0
HCIO	7,5
HCIO ₂	2
HCIO ₃	< 0
HCIO ₄	< 0
HCN	10
HSCN	0,9
H_2CrO_4	0,8
$HCrO_4^-$	6,5
HF	3,2
HI	< 0
HIO	10,6
HIO ₃	0,8
HMnO ₄	< 0

Wzór kwasu	pK_a
HNO ₂	3,3
HNO ₃	< 0
H_3PO_4	2,2
$H_2PO_4^-$	7,2
HPO_4^{2-}	12,3
H ₂ S	7,1
HS ⁻	12,9
H ₂ SO ₃	1,9
HSO ₃ ⁻	7,2
H ₂ SO ₄	< 0
HSO ₄ ⁻	1,9
H ₂ S ₂ O ₃	0,6
HS ₂ O ₃ ⁻	1,7
H ₂ Se	3,9
HSe ⁻	11,0
Kwasy organiczne:	
HCOOH	3,8
CH ₃ COOH	4,8
H ₂ C ₂ O ₄	1,3
HC ₂ O ₄ ⁻	4,3

Wzór zasady	pK_b
NH ₃	4,8
CH ₃ NH ₂	3,4
C ₆ H ₅ NH ₂	9,4

Źródła danych: Galus Z. (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2010; Persona A., Reszko-Zygmunt J., Gęca T., *Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej z pełnymi rozwiązaniami*, Medyk, Warszawa 2019.

Stałe trwałości wybranych kompleksów jonów metali

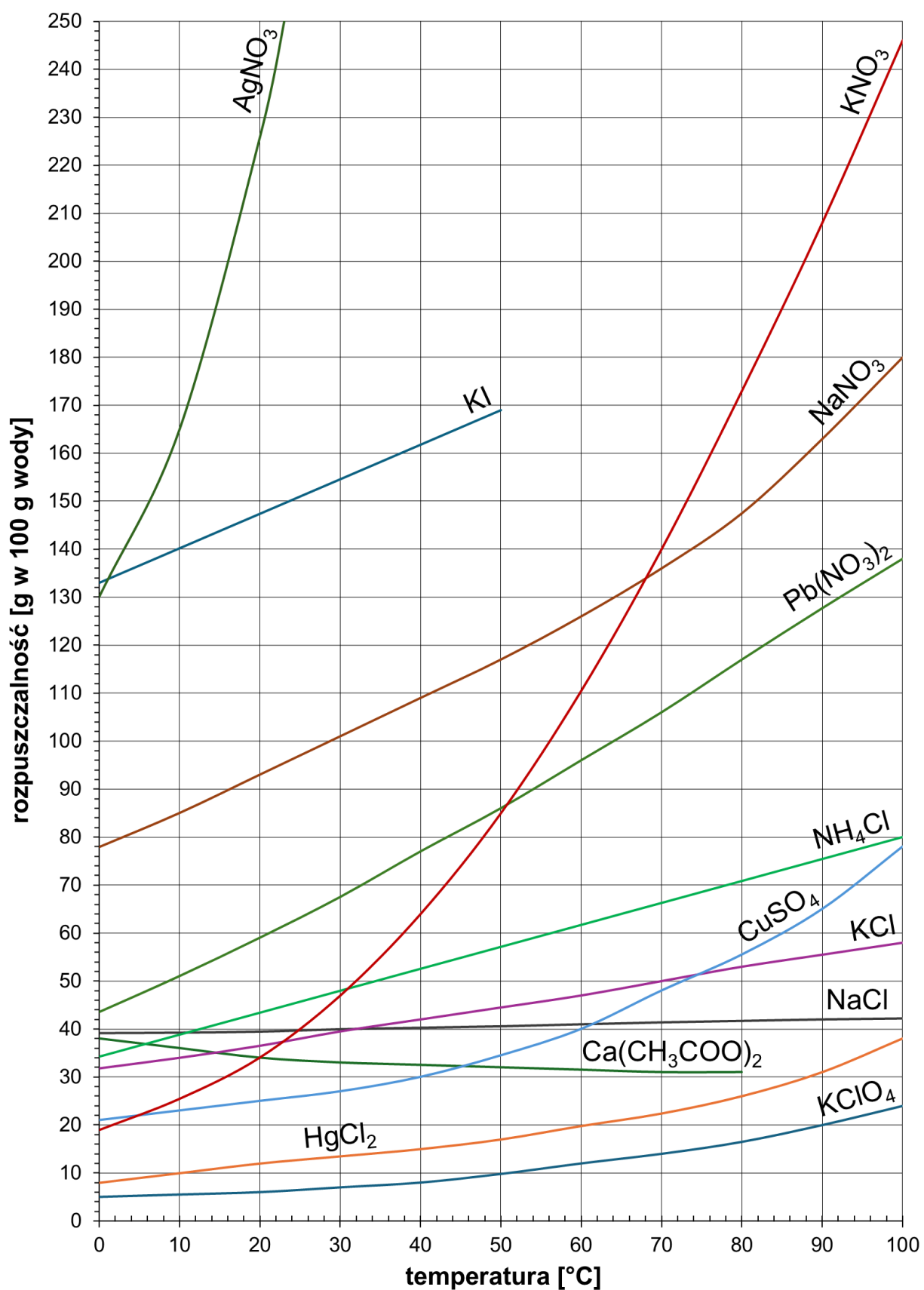
(podano wartości logarytmów stałych trwałości w temperaturze 25 °C, dla różnych sił jonowych)

Ligand	Jon metalu	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$
NH ₃	Ag ⁺	3,4	7,4				
	Cd ²⁺	2,6	4,7	6,0	6,9	6,6	4,9
	Co ²⁺	2,1	3,6	4,6	5,3	5,4	4,8
	Co ³⁺	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,2
	Cu ²⁺	4,1	7,6	10,5	12,6		
	Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,4		
	Mn ²⁺	0,8	1,3				
	Ni ²⁺	2,8	5,0	6,6	7,8	8,5	8,5
	Zn ²⁺	2,3	4,6	7,0	9,1		
OH ⁻	Ag ⁺	2,3	4,0				
	Al ³⁺	9,2					
	Cd ²⁺	4,1	8,3	9,0	8,7		
	Co ²⁺	1,8	9,2	10,5			
	Fe ³⁺	11,5	20,8				
	Fe ²⁺	5,7	9,1	10,0	9,6		
	Hg ²⁺	10,3	21,7				
	Ni ²⁺	3,4	10,2	13,0			
	Pb ²⁺	7,5					
	Zn ²⁺	4,1	10,1	14,2	15,5		
F ⁻	Al ³⁺	6,1	11,2	15,0	17,7	19,4	19,7
	Cr ³⁺	4,4	7,7	10,2			
	Fe ³⁺	5,2	9,2	11,9			
	Th ⁴⁺	7,7	13,5	18,0			
Cl ⁻	Ag ⁺	2,9	4,7	5,0	5,9		
	Bi ³⁺	2,4	3,5	5,4	6,1	6,7	6,6
	Cd ²⁺	1,6	2,1	1,5	0,9		
	Fe ³⁺	0,6	0,7	-0,7	-2,6		
	Hg ²⁺	6,7	13,2	14,1	15,1		
	Pb ²⁺	1,4	2,2	2,0	1,9		
	Sn ²⁺	1,5	2,2	2,0	1,5		
	Zn ²⁺	-0,5	-0,1	0,0	-1,0		

Ligand	Jon metalu	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$
Br ⁻	Ag ⁺	4,2	7,1	8,0	8,9		
	Bi ³⁺	2,3	4,5	6,3	7,7	9,3	9,4
	Cd ²⁺	1,6	2,1	2,2	2,5		
	Hg ²⁺	9,1	17,3	19,7	21,0		
	Pb ²⁺	1,8	1,9	3,3	3,0		
I ⁻	Ag ⁺	13,9	13,7				
	Bi ³⁺				15,0	16,8	18,8
	Cd ²⁺	2,4	3,4	5,0	6,2		
	Hg ²⁺	12,9	23,8	27,6	29,8		
	Pb ²⁺	1,3	2,8	3,4	3,9		
SCN ⁻	Ag ⁺	4,6	7,6	9,1	10,1		
	Bi ³⁺	0,8	1,9	2,7	3,4		4,3
	Co ²⁺	3,0	3,0	2,3	2,0		
	Fe ³⁺	2,3	4,2	5,6	6,4	6,4	4,0
	Zn ²⁺	0,5	0,8	0,0	1,3		
CN ⁻	Ag ⁺		21,1	21,8	20,7		
	Cd ²⁺	5,5	10,6	15,3	18,9		
	Cu ²⁺		24,0	28,6	30,3		
	Fe ²⁺						24,0
	Fe ³⁺						31,0
	Hg ²⁺	18,0	34,7	38,5	41,5		
	Ni ²⁺				31,3		
	Zn ²⁺				16,7		
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,8	13,5				
Szczawian	Al ³⁺		11,0	14,6			
	Cu ²⁺	4,5	8,9				
	Fe ³⁺	8,0	14,3	18,5			
	Mn ²⁺	2,7	4,1				
	Ni ²⁺	4,1	7,2	8,5			
Winian	Cu ²⁺	3,2	5,1	4,8	6,5		
	Pb ²⁺	3,8					
	Zn ²⁺	2,4					

Źródło danych: Galus Z. (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2010.

Krzywe rozpuszczalności wybranych soli



Źródło danych: Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2004.

Iloczyny rozpuszczalności wybranych związków

(podano wartości ujemnych logarytmów iloczynów rozpuszczalności w temperaturze 25 °C, dla siły jonowej $I = 0$)

Substancja	pK_{so}	Substancja	pK_{so}	Substancja	pK_{so}
Ag[Ag(CN) ₂]	11,6	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	18,2	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	35,1
Ag ₃ AsO ₄	19,9	CaCO ₃	8,4	CuBr	8,3
AgBr	12,3	CaC ₂ O ₄	8,6	CuCl	6,7
AgBrO ₃	4,3	CaF ₂	10,5	CuCO ₃	9,6
Ag ₂ C ₂ O ₄	11,0	CaHPO ₄	7,0	CuC ₂ O ₄	7,5
Ag ₂ CO ₃	11,1	Ca(IO ₃) ₂	6,2	CuCrO ₄	5,4
AgCl	9,8	Ca(OH) ₂	5,3	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	15,9
Ag ₂ CrO ₄	11,9	Ca ₃ (PO ₄) ₂	26,0	Cu(IO ₃) ₂	7,1
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	6,7	CaSiO ₃	7,2	CuI	12,0
Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	40,8	CaSO ₃	6,5	Cu(OH) ₂	18,6
AgI	16,1	CaSO ₄	4,6	CuS	35,2
AgIO ₃	7,5	CdCO ₃	13,6	CuSCN	12,7
AgOH	7,7	CdC ₂ O ₄	7,8	FeAsO ₄	20,0
Ag ₃ PO ₄	15,8	CdF ₂	2,9	FeCO ₃	10,5
Ag ₂ S	49,2	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	16,5	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	40,5
AgSCN	12,0	Cd(IO ₃) ₂	7,6	Fe(OH) ₂	15,1
Ag ₂ SO ₄	4,8	Cd(OH) ₂	13,6	Fe(OH) ₃	38,6
Al(OH) ₃	32,3	Cd ₃ (PO ₄) ₂	32,6	FePO ₄	21,9
AlPO ₄	18,2	CdS	26,1	FeS	17,2
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	50,1	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	25,4	Ga(OH) ₃	36,5
BaCO ₃	8,3	Ce(IO ₃) ₃	9,5	Hg ₂ Br ₂	22,2
BaC ₂ O ₄	6,8	Ce(OH) ₃	20,2	Hg ₂ Cl ₂	17,9
BaCrO ₄	9,9	Ce(OH) ₄	50,4	HgCO ₃	16,1
BaF ₂	6,0	Co ₃ (AsO ₄) ₂	28,1	Hg ₂ C ₂ O ₄	13,0
Ba(IO ₃) ₂	8,8	CoCO ₃	12,8	Hg ₂ CrO ₄	8,7
BaSO ₄	10,0	Co ₂ [Fe(CN) ₆]	14,7	Hg ₂ I ₂	28,4
BiI ₃	19,0	Co(OH) ₂	14,8	HgI ₂	28,4
Bi(OH) ₃	30,4	Co(OH) ₃	44,5	Hg ₂ (OH) ₂	23,7
Bi(OH) ₂ Cl	30,8	CoS (α)	20,4	Hg(OH) ₂	25,4
BiPO ₄	22,4	CoS (β)	24,7	HgS	51,8
Bi ₂ S ₃	9,7	Cr(OH) ₃	31,0	Hg ₂ SO ₄	6,1

Substancja	pK _{so}
In(OH) ₃	33,3
In ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	43,7
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	27,7
La(IO ₃) ₃	11,2
La(OH) ₃	18,8
Li ₂ CO ₃	2,9
LiF	2,6
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	19,7
MgCO ₃	5,0
MgC ₂ O ₄	4,1
MgF ₂	8,2
MgNH ₄ PO ₄	12,6
Mg(OH) ₂	10,7
Mn ₃ (AsO ₄) ₂	28,7
MnCO ₃	9,3
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	12,1
Mn(OH) ₂	12,7
MnS	9,6
Ni ₃ (AsO ₄) ₂	25,5
NiCO ₃	8,2
Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	14,9
Ni(OH) ₂	14,7
Ni ₃ (PO ₄) ₂	30,3
NiS (α)	18,5
NiS (β)	24,0

Substancja	pK _{so}
PbBr ₂	4,4
PbCl ₂	4,8
PbCO ₃	13,1
PbC ₂ O ₄	10,5
PbCrO ₄	13,8
PbF ₂	7,6
Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	16,9
PbHPO ₄	11,4
PbI ₂	8,2
Pb(IO ₃) ₂	12,6
Pb(OH) ₂	16,1
Pb ₃ (PO ₄) ₂	43,5
PbS	26,6
PbSO ₄	7,8
RaSO ₄	10,4
Sn(OH) ₂	28,1
Sn(OH) ₄	56,0
SnS	25,0
Sr ₃ (AsO ₄) ₂	17,8
SrCO ₃	9,0
SrC ₂ O ₄	7,3
SrCrO ₄	4,7
SrF ₂	8,6
Sr(IO ₃) ₂	6,5
SrSO ₄	6,6

Substancja	pK _{so}
Th(C ₂ O ₄) ₂	22,0
Th(OH) ₄	44,9
TlBr	5,5
TlCl	3,7
Tl ₂ CO ₃	3,9
Tl ₂ C ₂ O ₄	4,3
Tl ₂ CrO ₄	12,0
TlI	7,2
TlIO ₃	5,5
Tl(OH) ₃	45,2
Tl ₂ S	20,7
TlSCN	3,8
Tl ₂ SO ₄	3,7
UO ₂ CO ₃	14,3
(UO ₂) ₂ [Fe(CN) ₆]	13,2
UO ₂ (OH) ₂	22,0
Zn ₃ (AsO ₄) ₂	27,8
ZnCO ₃	10,8
ZnC ₂ O ₄	8,9
ZnF ₂	1,9
Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	15,4
Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	17,0
Zn(OH) ₂	15,7
Zn ₃ (PO ₄) ₂	32,0
ZnS	23,8

Źródła danych: Galus Z. (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2010; Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2004.

Potencjały standardowe metalicznych półogniw redoks

Równanie półowkowe	E° [V]
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3,02
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,01
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,94
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ra}$	-2,91
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,91
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,86
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,38
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sc}$	-2,08
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,97
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,90
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0,55
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44

Równanie półowkowe	E° [V]
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0,34
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,26
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0,01
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}$	+0,20
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}$	+0,30
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,32
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,52
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,87
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,92
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,42

Źródła danych: Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2004; Galus Z. (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2010.

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

1 (IA)		średnia masa atomowa → 1,01 liczba atomowa → 1H ← symbol 2,1 ← elektroujemność wg Paulinga										18 (VIIIA)						
1	2 (IIA)	3	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)		
1,01 1 H	2,1	9,01 4 Be										10,81 5 B	12,01 6 C	14,01 7 N	16,00 8 O	19,00 9 F	20,18 10 Ne	
		23,00 12 Mg										26,98 13 Al	28,09 14 Si	30,97 15 P	32,07 16 S	35,45 17 Cl	39,95 18 Ar	
		39,10 19 K	40,08 20 Ca	50,94 23 V	52,00 24 Cr	54,94 25 Mn	55,85 26 Fe	58,93 27 Co	58,69 28 Ni	63,55 29 Cu	65,39 30 Zn	69,72 31 Ga	72,61 32 Ge	74,92 33 As	78,96 34 Se	79,90 35 Br	83,80 36 Kr	
		85,47 37 Rb	87,62 38 Sr	92,91 41 Nb	95,94 42 Mo	97,91 43 Tc	101,07 44 Ru	102,91 45 Rh	106,42 46 Pd	107,87 47 Ag	112,41 48 Cd	114,82 49 In	118,71 50 Sn	121,76 51 Sb	127,60 52 Te	126,90 53 I	131,29 54 Xe	
		132,91 55 Cs	137,33 56 Ba	180,95 73 Ta	183,84 74 W	186,21 75 Re	190,23 76 Os	192,22 77 Ir	195,08 78 Pt	196,97 79 Au	200,59 80 Hg	204,38 81 Tl	207,20 82 Pb	208,98 83 Bi	209 84 Po	210 85 At	222 86 Rn	
		(223)	(226)	(268)	(269)	(270)	(277)	(278)	(281)	(282)	(285)	(286)	(289)	(290)	(293)	(294)	(294)	(294)
7		Fr	Ra	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
		0,7	0,9															

140,12 58 Ce	140,91 59 Pr	144,24 60 Nd	144,91 61 Pm	150,36 62 Sm	151,96 63 Eu	157,25 64 Gd	158,93 65 Tb	162,50 66 Dy	164,93 67 Ho	167,26 68 Er	168,93 69 Tm	173,04 70 Yb	174,97 71 Lu
232,04 90 Th	231,04 91 Pa	238,03 92 U	237,9 93 Np	244,9 94 Pu	243,9 95 Am	247,9 96 Cm	247,9 97 Bk	251,9 98 Cf	252,9 99 Es	257,9 100 Fm	258,9 101 Md	259,9 102 No	266,9 103 Lr



WARSZAWSKI
UNIwersYTET
MEDYCZNY