

POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ

LABORATORIUM  
CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ

DLA STUDENTÓW WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
ORAZ STUDENTÓW KIERUNKU "BIOTECHNOLOGIA"

opracowali

Dr inż. Irena Gorzkowska

Dr inż. Jacek Kościelny

Dr inż. Mirosław Milczarek

Dr inż. Janusz Zachara

WARSZAWA 2000



## Spis treści

1.	BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY W LABORATORIUM CHEMICZNYM .....	8
1.1.	Najważniejsze zasady bezpiecznej pracy.....	8
1.2.	Część doświadczalna .....	11
1.3.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	11
1.4.	Literatura polecana .....	11
2.	TECHNIKA PRACY LABORATORYJNEJ .....	13
2.1.	Podstawowy sprzęt laboratoryjny.....	13
2.2.	Podstawowe czynności laboratoryjne.....	17
2.2.1.	Ogrzewanie i zatężanie roztworów .....	17
2.2.2.	Strącanie osadów .....	18
2.2.3.	Sączenie i przemywanie osadów .....	18
2.2.4.	Suszenie .....	19
2.2.5.	Ważenie .....	19
2.3.	Część doświadczalna .....	21
2.3.1.	Otrzymywanie węgla wapnia.....	21
2.4.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	22
2.5.	Literatura polecana .....	22
3.	SPORZĄDZANIE ROZTWORÓW WODNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH.....	23
3.1.	Wybrane rodzaje stężeń .....	23
3.2.	Część doświadczalna .....	24
3.3.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	31
3.4.	Literatura polecana .....	32
4.	RÓWNOWAGI CHEMICZNE W ROZTWÓRACH WODNYCH.....	34
4.1.	Część teoretyczna .....	34
4.1.1.	Punkt równowagi .....	34
4.1.2.	Woda jako rozpuszczalnik .....	40
4.1.3.	Równowagi kwasowo – zasadowe.....	45
4.1.3.1.	Roztwory buforowe .....	48
4.1.3.2.	Metody pomiaru pH roztworów.....	49

4.1.3.3.	Reakcje zobojętniania w roztworach wodnych.....	51
4.1.4.	Równowagi utleniania – redukcji.....	54
4.1.5.	Równowagi kompleksowania.....	57
4.1.6.	Równowaga roztwór – sól trudno rozpuszczalna.....	59
4.2.	Część doświadczalna.....	60
4.2.1.	Wodne roztwory elektrolitów.....	60
4.2.1.1.	Jony w roztworze.....	60
4.2.1.2.	Elektrolity i nieelektrolity.....	60
4.2.1.3.	Elektrolity mocne i słabe w reakcjach zobojętnienia.....	61
4.2.1.4.	Wpływ stężenia słabego elektrolitu na stopień dysocjacji.....	61
4.2.2.	Hydroliza soli.....	62
4.2.2.1.	Badanie hydrolizy wybranych soli.....	62
4.2.2.2.	Hydroliza ortofosforanów(V) sodu.....	63
4.2.2.3.	Wpływ temperatury i stężenia na hydrolizę.....	63
4.2.3.	Roztwory buforowe.....	64
4.2.3.1.	Badanie właściwości roztworów buforowych.....	64
4.2.3.2.	Wpływ rozcieńczania na pH buforu.....	64
4.2.4.	Wyznaczanie krzywych miareczkowania.....	65
4.2.4.1.	Oznaczanie zawartości NaOH metodą acydymetryczną.....	66
4.2.4.2.	Wyznaczanie krzywej miareczkowania HCl.....	67
4.2.4.3.	Wyznaczanie krzywej miareczkowania CH <sub>3</sub> COOH.....	69
4.2.4.4.	Wyznaczanie krzywej miareczkowania H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	69
4.2.5.	Reakcje kompleksowania.....	70
4.2.5.1.	Otrzymywanie wybranych związków kompleksowych.....	70
4.2.5.2.	Badanie trwałości związków kompleksowych.....	72
4.2.5.3.	Porównanie stałych trwałości kompleksów.....	73
4.3.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	75
4.4.	Literatura polecana.....	77
5.	ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI.....	78
5.1.	Wstęp.....	78

5.2.	Iloczyn rozpuszczalności .....	78
5.3.	Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadów .....	80
5.4.	Część doświadczalna .....	81
5.4.1.	Strącanie osadów trudno rozpuszczalnych .....	81
5.4.2.	Zależność rozpuszczalności od temperatury .....	81
5.4.3.	Strącanie osadów z nasyconych roztworów trudno rozpuszczalnych soli.....	82
5.4.4.	Badanie kolejności strącania osadów.....	82
5.4.5.	Strącanie osadów – zależność od stężenia.....	82
5.4.6.	Zmiana charakteru osadu.....	82
5.4.7.	Rozpuszczanie osadów przez zmianę stężenia jednego z reagentów.....	83
5.4.8.	Wpływ stężenia jonów oksoniowych na rozpuszczalność osadów.....	83
5.5.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	83
5.6.	Literatura polecana .....	84
6.	<b>REAKCJE UTLENIANIA – REDUKCJI, POTENCJAŁ UTLENIAJĄCO – REDUKUJĄCY, OGNIWA GALWANICZNE</b> .....	85
6.1.	Reakcje utleniania – redukcji .....	85
6.2.	Potencjał utleniająco – redukujący .....	87
6.3.	Rodzaje półogniw .....	93
6.4.	Ogniwa galwaniczne.....	95
6.5.	Kierunek reakcji utleniania – redukcji.....	99
6.6.	Część doświadczalna .....	100
6.6.1.	Wypieranie wodoru z kwasów za pomocą metali .....	100
6.6.2.	Wypieranie wodoru z wody za pomocą magnezu.....	100
6.6.3.	Porównanie zdolności utleniająco - redukujących układów $Me^{n+}/Me$ .....	100
6.6.4.	Wypieranie rtęci z roztworu jej soli za pomocą miedzi .....	100
6.6.5.	Roztworzenie miedzi w kwasie utleniającym.....	101
6.6.6.	Porównanie zdolności utleniająco-redukujących układów $X_2/2X^-$ .....	101
6.6.7.	Wpływ odczynu środowiska na zachodzenie reakcji utleniania- redukcji .....	101

6.6.8.	Wpływ odczynu środowiska na przebieg reakcji utleniania – redukcji.....	102
6.6.9.	Zależność kierunku reakcji utleniania – redukcji od odczynu środowiska .....	102
6.6.10.	Ogniwa galwaniczne .....	103
6.6.11.	Ogniwo stężeniowe .....	103
6.7.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	103
6.8.	Literatura polecana .....	104
7.	<b>OCZYSZCZANIE I ROZDZIELANIE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ KRYSTALIZACJI .....</b>	<b>105</b>
7.1.	Wstęp .....	105
7.2.	Rozdzielanie substancji przez krystalizację.....	105
7.3.	Oczyszczanie substancji przez krystalizację.....	111
7.4.	Część doświadczalna .....	113
7.4.1.	Oczyszczanie technicznego kwasu benzoowego.....	113
7.4.2.	Otrzymywanie i oczyszczanie acetanilidu.....	114
7.4.3.	Rozdzielanie mieszaniny stałych soli przez krystalizację .....	115
7.5.	Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	122
7.6.	Literatura polecana .....	123
8.	<b>ROZDZIELANIE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ DESTYLACJI .....</b>	<b>124</b>
8.1.	Teoretyczne podstawy destylacji.....	124
8.2.	Destylacja.....	126
8.3.	Część doświadczalna .....	128
8.4.	Literatura polecana .....	129
9.	<b>ROZDZIELANIE I IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ CHROMATOGRAFII.....</b>	<b>130</b>
9.1.	Wstęp .....	130
9.2.	Chromatografia bibułowa i cienkowarstwowa .....	131
9.3.	Rozdzielanie aminokwasów metodą chromatografii.....	133
9.4.	Rozdzielanie polikwasów fosforowych(V) metodą chromatografii.....	134
9.5.	Część doświadczalna .....	135
9.5.1.	Rozdzielanie i identyfikacja wybranych aminokwasów metodą chromatografii cienkowarstwowej.....	135

9.5.2. Rozdzielanie i identyfikacja polikwasów fosforowych(V) metodą chromatografii cienkowarstwowej.....	137
9.6. Literatura polecana .....	139
10. JAKOŚCIOWA ANALIZA KATIONÓW I ANIONÓW .....	140
10.1. Wstęp.....	140
10.2. Część doświadczalna .....	140
10.3. Zagadnienia do samodzielnego opracowania.....	147
10.4. Literatura polecana .....	147

# 1. BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY

## W LABORATORIUM CHEMICZNYM

### 1.1. NAJWAŻNIEJSZE ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY

Podczas wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych studenci mają do czynienia z wieloma związkami chemicznymi oraz różnego rodzaju aparaturą, przeważnie szklaną, umożliwiającą prowadzenie doświadczeń w wymaganych warunkach oraz kontrolowanie ich przebiegu. W przypadku niewłaściwego posługiwania się zarówno odczynnikami jak i aparaturą istnieje możliwość spowodowania wypadku przez pracujących w laboratorium.

Praca w laboratorium musi być **b e z w z g l ę d n i e b e z p i e c z n a**. W związku z tym od studentów wymagane jest odpowiednie przygotowanie teoretyczne do wykonywanego zadania, bardzo dobra znajomość właściwości fizykochemicznych używanych odczynników chemicznych i zasad działania stosowanej aparatury oraz należyta ostrożność podczas przeprowadzania ćwiczenia. Wszystkie bowiem związki chemiczne, w przypadku niewłaściwego obchodzenia się z nimi, mogą wywoływać nieszczęśliwe wypadki takie jak: zatrucia, oparzenia (chemiczne i termiczne), pożary, wybuchy.

Przyczyną wypadków w laboratorium chemicznym jest najczęściej nie tylko niezajomość specyficznych właściwości używanych związków ale również niestosowanie koniecznych zabezpieczeń oraz nieprzestrzeganie podstawowych zasad bezpieczeństwa pracy.

Studenci muszą zdawać sobie sprawę z tego, że:

1. Zatrucie związkiem chemicznym może nastąpić wskutek przedostania się go do organizmu poprzez układ pokarmowy, drogi oddechowe, skórę lub nawet najmniejsze skaleczenia.
2. Wiele substancji chemicznych, a w szczególności stężone roztwory kwasów (siarkowego, azotowego, octowego, fluorowodorowego), stałe wodorotlenki (sodu, potasu) lub ich stężone roztwory, fenole, brom, jod, fosfor biały, metaliczny sód i potas, w przypadku zetknięcia z ciałem powodują oparzenia chemiczne, w wyniku czego powstają trudno gojące się rany. Natomiast w przypadku dostania się ich do oka powodują utratę wzroku.
3. Podczas prowadzenia doświadczeń w podwyższonej temperaturze może dojść do oparzenia termicznego, zwykle przez oblanie gorącą, nieoczekiwanie wytryskującą



cieczą lub parą, albo wskutek zetknięcia ciała z silnie rozgrzanym przedmiotem lub płomieniem.

4. Substancje organiczne z reguły są łatwopalne a ich pary mogą tworzyć z powietrzem mieszaniny wybuchowe.

Biorąc powyższe pod uwagę zrozumiałe jest dlaczego studentów obowiązuje bezwzględne przestrzeganie niżej wymienionych najważniejszych zasad bezpiecznej pracy w laboratorium chemicznym:

1. W pracowni mogą przebywać jedynie studenci odrabiający aktualnie ćwiczenia, których obowiązuje przestrzeganie porządku i spokoju.
2. Wszystkie osoby znajdujące się w laboratorium zobowiązane są do używania fartuchów ochronnych.
3. Wszystkich obowiązuje noszenie w laboratorium okularów ochronnych, a w szczególnych przypadkach - masek osłaniających twarz.
4. W laboratorium nie wolno spożywać posiłków, jak i przechowywać żywności.
5. Na terenie pracowni obowiązuje bezwzględny zakaz palenia tytoniu.
6. Nie wolno badać zapachu jakiegokolwiek substancji bezpośrednio u wylotu naczynia.
7. Związków chemicznych nie wolno identyfikować przy pomocy smaku.
8. Wszystkie prace z substancjami bardzo silnie działającymi trująco, łatwopalnymi oraz stężonymi kwasami, czy stężonym amoniakiem, a także doświadczenia, przy których wydzielają się lotne związki wolno wykonywać tylko pod wyciągiem.
9. Pipety należy napełniać wyłącznie przy pomocy gumowej gruszki, a nie ustami.
10. Podczas pracy z cieczami należy unikać ich rozchłapywania. Szczególna ostrożność wymagana jest przy przelewaniu stężonych roztworów kwasów i zasad oraz cieczy łatwopalnych. Przy rozcieńczaniu stężonych roztworów kwasów należy zawsze wlewać kwas do wody, a nie odwrotnie.
11. Nie wolno ogrzewać płomieniem naczyń zawierających związki łatwopalne. Ogrzewanie takich związków można przeprowadzać na przykład na łaźni wodnej lub olejowej, albo za pomocą czaszy grzejnej, czy zamkniętej kuchenki elektrycznej. Ogrzewanie związków łatwopalnych można przeprowadzać wyłącznie w naczyniach zaopatrzonych w chłodnicę zwrotną.
12. Ogrzewanie cieczy należy prowadzić w warunkach zapewniających

wyeliminowanie możliwości jej przegrzania się; na przykład stosując kamyki wrzenne lub choćby kilka kawałków porcelanki.

13. Nie wolno ogrzewać szczelnie zamkniętych naczyń oraz aparatury, jeżeli nie ma możliwości wyrównania w nich ciśnienia z ciśnieniem atmosferycznym.
14. Substancji stałych nie wolno dotykać rękoma; do nabierania ich służą odpowiednie łopatki lub łyżeczki. Należy pamiętać o tym, że tej samej, zanieczyszczonej łyżeczki nie wolno używać do nabierania innych związków chemicznych.
15. Butelki lub słoiki zawierające związki chemiczne - ciecze lub ciała stałe - powinny być zamknięte. W butelkach tych i słoikach nie wolno zamieniać etykietek, zakrętek, korków i pipetek.
16. Przy pracy z metalicznym sodem wszystkie operacje należy wykonywać pod wyciągiem. Resztki sodu należy wrzucać jedynie do przeznaczonych na ten cel słoików z naftą. W ż a d n y m p r z y p a d k u nie wolno ich wyrzucać do zlewu.
17. Resztki używanych rozpuszczalników lub innych substancji organicznych należy umieszczać w specjalnie do tego celu przeznaczonych naczyniach.
18. Do zlewu nie należy wylewać stężonych roztworów kwasów i zasad.
19. Należy przestrzegać obowiązku oszczędzania odczynników chemicznych, wody, gazu oraz energii elektrycznej.
20. Zabronione jest wykonywanie w laboratorium eksperymentów i prac nie wchodzących w zakres ćwiczenia.
21. Przed opuszczeniem pracowni należy wyłączyć aparaturę zasilaną energią elektryczną, zamknąć krany gazowe i wodne, pozostawić w porządku miejsce pracy oraz dokładnie umyć ręce.

**Zaznajomienie się z treścią tego rozdziału, instrukcją BHP obowiązującą w Laboratoriach Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego P.W. oraz zobowiązanie do bezwzględnego stosowania przepisów w nich zawartych student potwierdza własnoręcznym podpisem. Rażąco wykroczenia przeciwko omówionym przepisom bezpieczeństwa pracy w laboratorium chemicznym powodują natychmiastowe zawieszenie w wykonywaniu ćwiczeń.**

## **1.2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

- 1.2.1. Zapoznanie z urządzeniami znajdującymi się w laboratorium chemicznym. Informacja o umiejscowieniu w pracowni głównych zaworów zamykających dopływ wody i gazu.
- 1.2.2. Pokaz gaszenia pożaru za pomocą koca azbestowego, piasku, wody i gaśnic. Informacja o umiejscowieniu w pracowni sprzętu przeciwpożarowego.
- 1.2.3. Badanie działania stężonych roztworów kwasów i zasad na niektóre materiały.
- 1.2.4. Pokaz typowego szkła laboratoryjnego, najprostszej aparatury oraz prawidłowego wykonywania następujących podstawowych czynności laboratoryjnych: obróbka szkła, zapalanie i gaszenie palników, rozcieńczanie stężonych roztworów kwasów, wążanie odczynników, pobieranie i ważenie substancji, sączenie, wirowanie, suszenie, ogrzewanie naczyń laboratoryjnych, montowanie aparatury szklanej.
- 1.2.5. Omówienie sposobów udzielania pierwszej pomocy w laboratorium chemicznym w przypadku zaistnienia zatruc, skleczeń oraz poparzeń. Informacja o umiejscowieniu w pracowni apteczek.

## **1.3. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA**

1. Narysuj plan pracowni i zaznacz na nim miejsca, w których znajdują się:
  - a) wyjście główne i awaryjne, b) główny zawór wodny i gazowy, c) gaśnice przeciwpożarowe, d) apteczki.
2. Wymień cztery podstawowe reguły postępowania podczas ogrzewania cieczy łatwopalnych.
3. Wymień trzy podstawowe reguły postępowania podczas pobierania ciekłych roztworów substancji chemicznych z butelek znajdujących się ponad stołami laboratoryjnymi.
4. Wymień cztery podstawowe reguły postępowania podczas rozcieńczania stężonego kwasu siarkowego.

## **1.4. LITERATURA POLECANA**

1. Instrukcja Ogólna B.i H.P. i Ppoż. z dnia 18 maja 1996 r., obowiązująca na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Instrukcja jest wywieszona w Laboratoriach Zakładu Chemii Nieorganicznej.

2. Instrukcja "Pierwsza Pomoc w Nagłych Wypadkach". Instrukcja znajduje się w Laboratoriach Zakładu Chemii Nieorganicznej przy apteczkach.
3. red. E. Uhlemann (tłum. z niemieckiego), "Ćwiczenia Laboratoryjne z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej", PWN, Warszawa 1977, str. 9-51.
4. A. Vogel, "Preparatyka Organiczna", WNT, Warszawa 1984.

## 2. TECHNIKA PRACY LABORATORYJNEJ

### 2.1. PODSTAWOWY SPRZĘT LABORATORYJNY

1. **P r ó b ó w k i** (rys. 2.1) służą do przeprowadzania jakościowych reakcji chemicznych. Wykonane są z cienkościennego szkła. Próbówki można ogrzewać bezpośrednim płomieniem palnika pod warunkiem, że ogrzewana w nich ciecz nie jest palna oraz gdy płomień palnika jest świecący (zamknięty dopływ powietrza). Należy wtedy również zmniejszyć płomień poprzez częściowe zamknięcie dopływu gazu.

2. **Z l e w k i** (rys. 2.2) są naczyniami o najbardziej ogólnym zastosowaniu. Różnią się od siebie pojemnością oraz stosunkiem wysokości do średnicy; rozróżnia się zlewki wysokie i niskie. Dzięki jednakowej grubości ścianki bocznej i denka mogą być ogrzewane. Pojemność zlewki jest zaznaczona na bocznej ściance. Zlewki mogą służyć do przeprowadzania reakcji chemicznych w roztworach wodnych polegających na przykład na wytrącaniu osadów czy krótkotrwałym ogrzewaniu. Zlewki są jednym z najbardziej popularnych szklanych naczyń laboratoryjnych, są stosowane jako naczynia pomocnicze do wielu celów.

3. **K r y s t a l i z a t o r y** (rys. 2.3) służą do powolnej krystalizacji substancji stałych z roztworów wodnych. Od zlewek różnią się mniejszym stosunkiem wysokości do średnicy oraz tym, że nie wolno ich ogrzewać ani na płytce elektrycznej, ani płomieniem palnika. Często są wykorzystywane również jako naczynia pomocnicze.

4. **S z k i e ł k a z e g a r k o w e** (rys. 2.4) są bardzo wygodne do wykonywania pojedynczych reakcji kroplowych, suszenia niewielkich ilości substancji, odważania substancji stałych oraz do przykrywania zlewek.

5. **K o l b y m i a r o w e** (rys. 2.5) służą do dokładnego odmierzania określonych objętości cieczy. Nominalna pojemność kolby jest zaznaczona na szyjce kreską.

6. **B i u r e t y** (rys. 2.6) są to naczynia miarowe służące do dokładnego dozowania roztworów. Mają kształt szkalnej rurki zaopatrzonej w kran. Wzdłuż rurki jest wytrawiona skala. Są skalowane na wylew.

7. **P i p e t y** (rys. 2.7) również służą do dokładnego odmierzania określonych objętości roztworów. Rozróżnia się pipety jedno- i wielomiarowe. Są wyskalowane na wylew.

8. **C y l i n d r y m i a r o w e** (rys. 2.8) służą do odmierzania przybliżonych objętości cieczy.

**9. Kolby ssaawkowe** (rys. 2.9) są to grubościennne kolby szklane zawierające boczną rurkę, do której przyłącza się gumowy wąż pomki wodnej. Używa się ich w operacji sączenia pod próżnią.

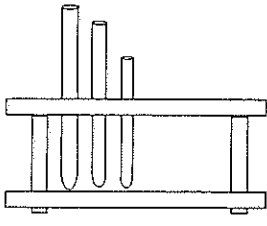
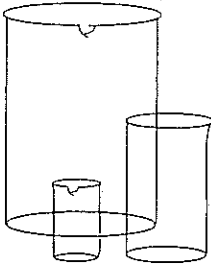
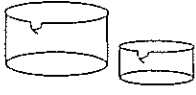
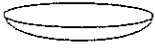
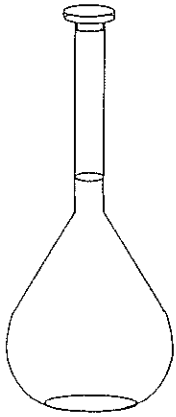

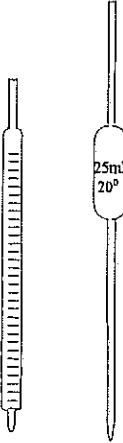

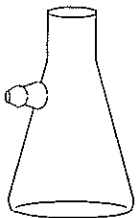
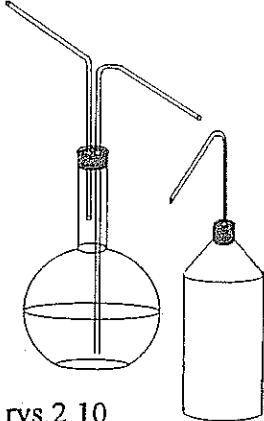
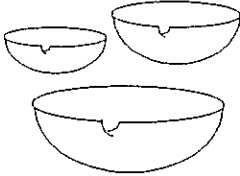

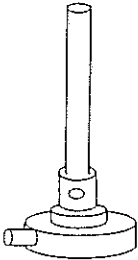
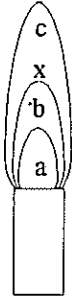
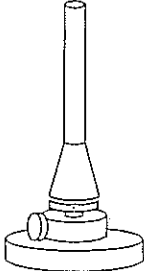
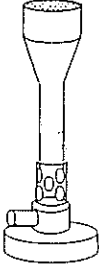
**10. Tryskawki** (rys. 2.10) są to płaskodenne kolby zaopatrzone w korek, w którym znajdują się dwie rurki szklane. Jedna z nich jest krótka, druga natomiast powinna sięgać prawie do dna kolby. Służą na przykład do dozowania rozpuszczalników podczas przemywania osadów lub splukiwania szkła.

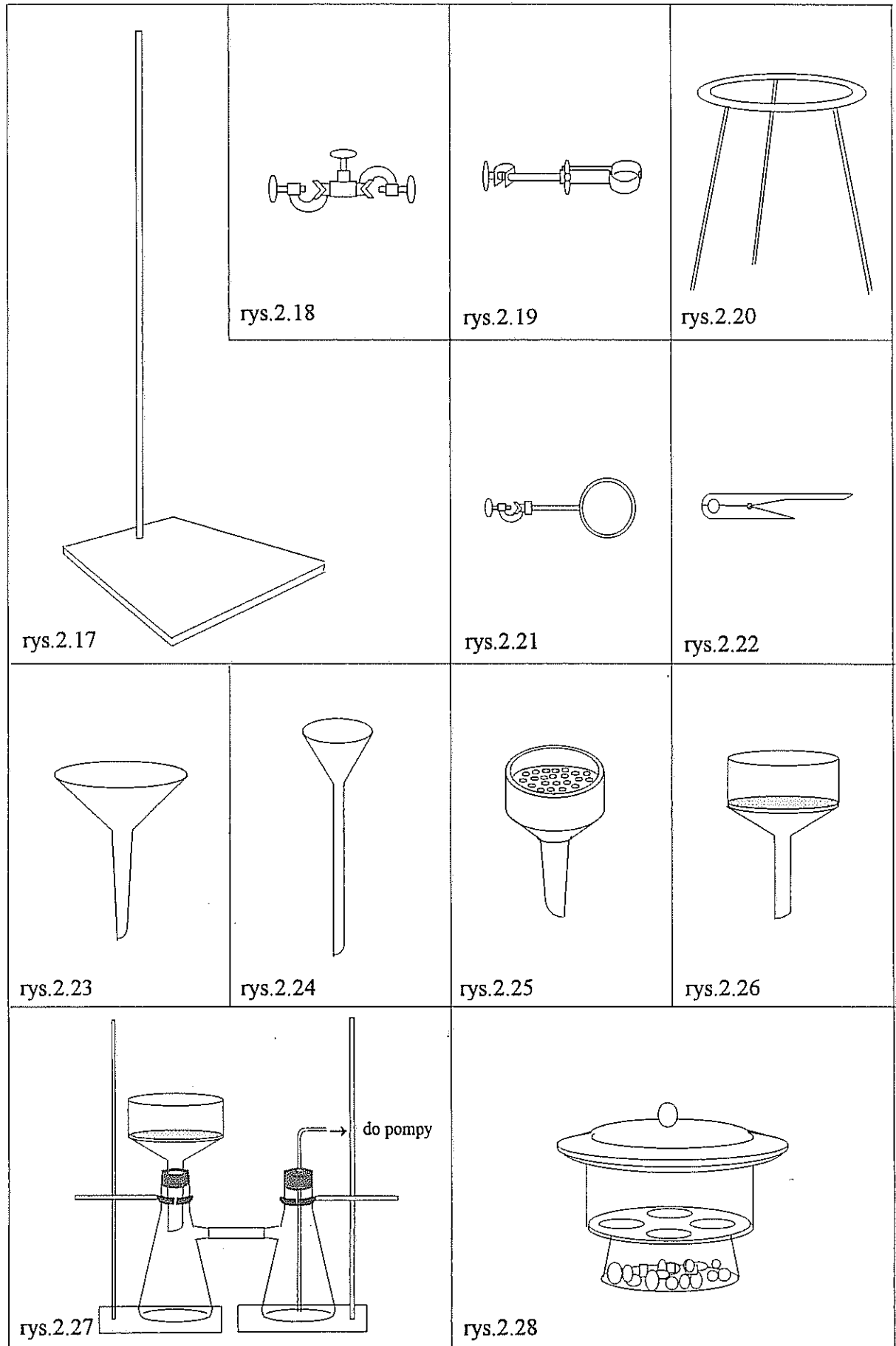
Obecnie w laboratoriach używa się na ogół tryskawek wykonanych z tworzyw sztucznych zaopatrzonych w korek z jedną rurką sięgającą do dna.

**11. Parownice** (rys. 2.11) służą do zateżania roztworów przez odparowywanie. Można je ogrzewać na palnikach przez płytkę metalową lub na łaźniach. Stosowane są parownice wykonane z porcelany, kwarcu a także wykonane z metali szlachetnych.

**12. Tygłe** (rys. 2.12) służą do prażenia osadów oraz do stapiania substancji stałych. Tygłe mogą być porcelanowe, kwarcowe lub wykonane z metali szlachetnych. Ogrzewanie tygli porcelanowych należy prowadzić stopniowo, gdyż szybkie zmiany temperatury mogą spowodować ich pęknięcie.

**13. Palniki gazowe** służą do ogrzewania naczyń z roztworami wodnymi oraz do prażenia osadów. Najpospolitszym typem palnika gazowego jest palnik Bunsena (rys. 2.13). Gaz dopływa zwężoną dyszą umieszczoną w dolnej części palnika, a jego dopływ jest regulowany kurkiem połączonym z palnikiem za pomocą węża gumowego. Powietrze zaś jest zasysane dwoma otworami w dolnej części palnika. Ilość powietrza reguluje się przez zmianę położenia ruchomego pierścienia metalowego. W płomieniu palnika wyróżniamy trzy części (rys. 2.14): stożek wewnętrzny (*a*) o najniższej temperaturze, który zawiera mieszaninę gazu i powietrza, stożek redukujący (*b*) (o temperaturze około 500 °C), w którym gaz nie jest całkowicie spalany, a rozżarzone atomy węgla oraz tlenek węgla redukują substancje wprowadzone do tej części płomienia oraz stożek utleniający (*c*), o najwyższej temperaturze, w którym gaz spala się całkowicie ( w punkcie *x* temperatura dochodzi do 1500 °C). Należy pamiętać, że utlenianie i prażenie substancji powinno się wykonywać w stożku utleniającym. Palnik Teclu (rys. 2.15) jest ulepszonym typem palnika Bunsena. Pozwala on na dokładniejszą regulację dopływu powietrza i gazu, a ponieważ ma większe wymiary, więc dostarcza więcej ciepła. Palnik Meckera (rys. 2.16) jest zakończony u góry nasadką z niklowej siatki dzielącej płomień na wiele krótszych stożków. Prażenie tygli najlepiej jest

			
<p>rys.2.1</p>	<p>rys.2.2</p>	<p>rys.2.3</p>	<p>rys.2.4</p>
			
<p>rys.2.5</p>	<p>rys.2.6</p>	<p>rys.2.7</p>	<p>rys.2.8</p>
			
<p>rys.2.9</p>	<p>rys.2.10</p>	<p>rys.2.11</p>	<p>rys.2.12</p>
			
<p>rys.2.13</p>	<p>rys.2.14</p>	<p>rys.2.15</p>	<p>rys.2.16</p>





wykonywać właśnie na tym palniku.

#### **14. Sprzęt metalowy**

**Statywy** (rys. 2.17) stanowią podstawę do montowania aparatury.

**Łączniki** (rys. 2.18) służą do mocowania łap oraz innego sprzętu na statywach.

**Łapy laboratoryjne** (rys. 2.19) służą do mocowania aparatury na statywach.

**Trójnogi** (rys. 2.20) służą jako podstawa do naczyń laboratoryjnych podczas różnych czynności laboratoryjnych, np. podczas ogrzewania roztworów na palnikach gazowych.

**Pierścienie laboratoryjne** (rys. 2.21) służą do montowania na statywach odpowiednich elementów aparatury szklanej, np. rozdzielaczy, lejków.

**Łaźnie** służą do ogrzewania mieszanin reakcyjnych, roztworów podczas ich powolnego odparowywania. Stosuje się je wówczas, gdy ogrzewa się ciecze łatwopalne, bądź gdy zależy nam na równomiernym ogrzewaniu naczynia.

W zależności od wymaganej temperatury ogrzewania stosuje się łaźnie, wodne, olejowe lub piaskowe. W zakresie temperatury 20 - 90°C stosuje się łaźnie wodne, do temperatury 300°C - łaźnie olejowe, zaś powyżej tej temperatury - łaźnie piaskowe. Obecnie w powszechnym użytku są elektryczne płytki z zamkniętą spiralą oraz płaszcze ogrzewające, których spirala grzejna jest dokładnie zaizolowana od bezpośredniego kontaktu z ogrzewanym naczyniem, a żadaną temperaturę ustala się za pomocą regulatora przyłożonego napięcia.

#### **15. Sprzęt pomocniczy**

**Drewniane łapy** (rys. 2.22) służą do trzymania probówek podczas ich ogrzewania.

**Bagietki** są to pręciki szklane o obtopionych końcach. Służą głównie do mieszania roztworów oraz do przenoszenia osadów na sączek.

**Płytki porcelanowe do reakcji kroplowych** stosowane są w analizie jakościowej do wykonywania reakcji. Są znacznie wygodniejsze w użyciu od probówek, w szczególności do przeprowadzania reakcji bez konieczności ogrzewania. Stosowanie ich w laboratorium wymusza znaczną oszczędność odczynników ze względu na niewielką objętość wglębień.

## **2.2. PODSTAWOWE CZYNNOŚCI LABORATORYJNE**

### **2.2.1. Ogrzewanie i zatężanie roztworów**

W przepisach preparatywnych otrzymywania wielu związków chemicznych stosuje się ogrzewanie, gdyż temperatura ma duży wpływ na szybkość reakcji chemicznych. Naczynie (np. zlewkę) z roztworem umieszcza się na trójnogu przykrytym płytką metalową i ogrzewa

od spodu na przykład palnikiem gazowym. Do zlewki należy włożyć bagietkę, która zabezpiecza roztwór przed przegrzaniem. Nie wolno ogrzewać cieczy w naczyniach miarowych oraz w krystalizatorach. Do ogrzewania, poza palnikami, służą również wymienione wcześniej łaźnie. Podczas wybierania sposobu ogrzewania poza temperaturą należy uwzględnić palność danego związku. Jest ściśle przestrzegana reguła, że cieczy palnych nie można ogrzewać nad palnikiem gazowym i w otwartym naczyniu.

Odparowywanie rozpuszczalnika stanowi najprostszą metodę zateżnienia roztworów i wydzielania z nich substancji rozpuszczonych. Odparowywanie rozpuszczalnika można prowadzić do otrzymania suchej masy lub do częściowego zateżnienia roztworu, z którego po ochłodzeniu krystalizuje związek chemiczny. Roztwory odparowuje się w krystalizatorach (tylko na zimno), w parownicach lub w zlewkach.

### **2.2.2. Strącanie osadów**

Strącanie osadów przeprowadza się w zlewkach. Obliczoną ilość odczynnika strącającego dodaje się ostrożnie, lejąc po bagietce, małymi porcjami, jednocześnie mieszając bagietką roztwór. Po opadnięciu osadu na dno naczynia sprawdza się czy wytrącenie jest całkowite poprzez wprowadzenie kilku kropli odczynnika strącającego. W preparatyce z reguły stosuje się pewien niewielki nadmiar odczynnika strącającego.

### **2.2.3. Sączenie i przemywanie osadów**

Sączenie jest najbardziej popularnym sposobem oddzielania substancji stałych od roztworu. Osady sączy się przez sączki z bibuły umieszczone na lejkach jakościowych (rys. 2.23) lub ilościowych (rys. 2.24), lub też na lejkach Büchnera (rys. 2.25) bądź Schotta (rys. 2.26).

Do lejków zwykłych stosuje się z reguły sączki karbowane, użycie których przyspiesza sączenie roztworu. Sączków karbowanych używa się głównie do oddzielania niewielkich ilości substancji stałych od roztworu. Do sączenia przez lejek ilościowy używa się sączków z bibuły specjalnie uformowanych w stożek. Następnie sączek nakłada się na lejek i zwilżając wodą dokładnie przylepia bibułę do powierzchni szkła tak, aby w nóżce lejka utrzymywał się słup cieczy. W laboratorium stosuje się trzy rodzaje sączków: miękkie (o dużej szybkości sączenia, wykonane z bibuły o dużych porach), średnie (o średniej szybkości sączenia, wykonane z bibuły o średnich porach) oraz twarde (o małej szybkości sączenia, wykonane z bibuły o małych porach).

Sączenie pod próżnią jest jednym z częściej stosowanych obecnie sposobów oddzielania substancji stałych od roztworu. Typowy zestaw sprzętu wykorzystywany do tego celu (rys. 2.27) składa się z: pompki wodnej, do której przyłącza się zabezpieczającą kolbę ssawkową (zapobiegającą przerzuceniu wody wodociągowej do przesącza), do której z kolei przyłącza się kolbę ssawkową z lejkiem do sączenia pod próżnią - Büchnera bądź Schotta - i właściwie nałożonym sączkiem. Nałożenie sączka na lejek polega na takim dobraniu jego średnicy, żeby zakrywał całe dno lejka. Brzeg sączka nie może zachodzić na ściankę lejka. Do sączenia pod próżnią można również stosować lejki z dnem wykonanym ze szkła porowatego, tzw. lejki Schotta.

Należy zwrócić uwagę, że obie kolby ssawkowe podczas sączenia muszą być unieruchomione przy pomocy łap i statywów.

Odsączony pod próżnią osad można przemywać bezpośrednio na lejku. W tym celu należy odłączyć na chwilę pompkę wodną od układu (po czym dopiero, w celu oszczędności wody, można zakręcić kran przy pompce), wlać niewielką objętość rozpuszczalnika na lejek, wzruszyć delikatnie osad przy pomocy bagietki lub łopatką i ponownie przyłączyć pompkę wodną do układu. Taką operację na ogół powtarza się trzykrotnie. Kończąc sączenie pod próżnią należy pamiętać, że najpierw należy odłączyć pompkę od układu, a dopiero potem zakręcić wodę.

#### **2.2.4. Suszenie**

Suszenie substancji w temperaturze pokojowej przeprowadza się na powietrzu lub w eksykatorze (rys. 2.28). Suszenie w eksykatorze stosujemy wtedy, gdy substancja jest higroskopijna i nie można jej zbyt długo przetrzymywać na powietrzu, bądź nie można zastosować suszenia w podwyższonej temperaturze ze względu na rozkład związku. Do napełniania eksykatorów najczęściej używany jest bezwodny  $\text{CaCl}_2$ , stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{NaOH}$ , czy  $\text{KOH}$  w perelkach. Rzadziej natomiast używa się żelu krzemionkowego, sit molekularnych oraz silnie pochłaniających wodę:  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  lub bezwodego  $\text{MgClO}_4$ . Do suszenia substancji w wyższej temperaturze służą suszarki laboratoryjne.

#### **2.2.5. Ważenie**

W ćwiczeniach z chemii ogólnej i nieorganicznej wystarcza zazwyczaj odważanie substancji z dokładnością do 0,02g. W tych warunkach najwygodniej jest używać wagi technicznej. W przypadku, gdy zachodzi konieczność oznaczenia masy z większą

dokładnością, należy posługiwać się wagą analityczną.

Waga techniczna jest zamocowana na podstawie zaopatrzonej w trzy nóżki, z których dwie przednie są jednocześnie śrubami, za pomocą których wagę ustawia się poziomo według pionu lub poziomicy wbudowanej w podstawę. Główną częścią wagi jest kolumna z belką równoramienną i szalkami. Na belce znajdują się trzy trójkątne pryzmaty i dwie śruby nastawcze, tzw. tarowniki. Jeden z pryzmatów znajduje się pośrodku belki, jego ostrze opiera się na kolumnie. Dwa pozostałe pryzmaty znajdują się na końcach belki - na nich zawieszono są szalki wagi. W czasie gdy wagi nie używa się, belkę wagi podnosi się za pomocą specjalnego urządzenia aretującego. Zapobiega to szybkiemu zużyciu pryzmatów. W celu sprawdzenia ustawienia wagi rączkę urządzenia aretującego obraca się ostrożnie, szalki wagi zostają zwolnione i zaczynają się wahać. Aretowanie i odaretowanie wagi należy wykonywać powoli, bez nagłych szarpnięć. Ważony przedmiot lub odważniki nakłada się na szalki wagi tylko wtedy, gdy waga jest zaaretowana.

Podstawowe zasady ważenia:

1. Przed rozpoczęciem ważenia należy sprawdzić poziome ustawienie wagi. Nieprawidłowe ustawienie poprawia się za pomocą śrub poziomujących.
2. Należy sprawdzić stan równowagi wagi. W tym celu wagę odaretowuje się obserwując następnie wahania wskazówki; jeśli są jednakowe to znaczy, że waga jest zrównowazona. Wagę reguluje się za pomocą śrub nastawczych znajdujących się na końcach belki.
3. Na szalkach nie wolno stawiać gorących i brudnych przedmiotów. Ważony przedmiot kładzie się na lewej szalce wagi. Substancje chemiczne waży się w naczyniu wagowym, krystalizatorze, na szkiełku zegarkowym lub w ostateczności na papierze. Nigdy nie wolno sypać substancji bezpośrednio na szalkę.
4. Odważniki kładzie się na prawą szalkę wagi. Odważniki nakłada się na szalkę wyłącznie za pomocą pincety. Po zakończeniu ważenia należy je umieścić z powrotem w pudełku.

Obecnie w laboratoriach coraz powszechniej stosuje się jednoszalkowe wagi elektroniczne, nie wymagające stosowania odważników i aretowania wagi. Pozostałe reguły ważenia przy użyciu tych wag, dotyczące w szczególności wypoziomowania wagi i ich ochrony przed zniszczeniem są takie same jak w przypadku wag tradycyjnych.

## 2.3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.3.1. Otrzymywanie węgla wapnia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z podstawowymi czynnościami laboratoryjnymi stosowanymi podczas otrzymywania węgla wapnia. Są to: mieszanie roztworów za pomocą mieszadła magnetycznego, sączenie pod próżnią, suszenie, ważenie.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Otrzymany od asystenta roztwór soli wapnia umieścić w zlewce o pojemności  $400\text{cm}^3$ . Do roztworu wlać  $100\text{-}150\text{cm}^3$  wody destylowanej. Zlewkę lekko przechylić i po jej ścianie wpuścić element magnetyczny. Zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym, włączyć mieszadło, pokrętłem zwiększyć powoli jego obroty.
2. Cylindrem miarowym o pojemności  $100\text{cm}^3$  odmierzyć  $70\text{cm}^3$  roztworu węgla sodu o stężeniu  $1\text{M}$ . Wlać po bagietce, powoli, roztwór węgla do zlewki z roztworem soli wapnia. Po wlaniu odczynnika strącającego mieszaninę reakcyjną mieszać przez około 5 minut.
3. Przygotować opisany w punkcie 2.2.3. zestaw do sączenia pod próżnią. Należy pamiętać o unieruchomieniu obu kolb ssawkowych na statywach za pomocą łap i łączników. Obowiązkowo założyć okulary ochronne. Przed rozpoczęciem sączenia należy odpowiednio ułożyć sączonek na lejku i zwilżyć go wodą, a następnie odkręcić pomkę wodną. Spowoduje to "przyklejenie" sączonek do dna lejka, co zabezpiecza przed przedostaniem się osadu do kolby ssawkowej. Wlać po bagietce roztwór poreakcyjny na lejek. Splukać resztki osadu ze ścianek niewielką ilością wody z tryskawki, zamieszać kołowym ruchem ręki mieszaninę w zlewce i szybko wylać zawartość na lejek.
4. Po przesączeniu całości roztworu poreakcyjnego odłączyć na chwilę pomkę wodną od kolby zabezpieczającej i przemyć osad na lejku niewielką objętością wody (patrz punkt 2.2.3). Operację powtórzyć trzykrotnie.
5. Zważyć na wadze technicznej szkiełko zegarkowe. Wynik ważenia zapisać w dzienniku laboratoryjnym.
6. Przenieść odsączony osad węgla wapnia wraz z sączonek na zważone szkiełko zegarkowe posługując się szklaną łopatką. Osad wysuszyć na powietrzu bądź w suszarce laboratoryjnej.

7. Po wysuszeniu osadu wyjąć delikatnie sączek a następnie zważyć otrzymany węglan wapnia. Na tej podstawie obliczyć masę wapnia zawartą w roztworze otrzymanym od asystenta. Wyniki przedstawić do zaliczenia.

#### 2.4. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Ile moli stanowi: a)  $1\text{dm}^3$  wody, b)  $143\text{g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , c)  $78,4\text{dm}^3$  czystego tlenu, w warunkach normalnych, d)  $148,685\text{g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ?
2.  $0,2651\text{g}$  bezwodnego siarczanu(VI) sodu chłonąc wodę zwiększyło swoją masę o  $0,3363\text{g}$  tworząc hydrat. Ile moli wody zawiera  $1\text{mol}$  uwodnionego siarczanu sodu?
3.  $5\text{g}$  bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II) chłonąc wodę zwiększyło swoją masę o  $2,8221\text{g}$  tworząc hydrat. Ile moli wody zawiera  $1\text{mol}$  uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II)?
4.  $4,5\text{g CaCO}_3$  ogrzano do takiej temperatury, że ulotniła się cała ilość  $\text{CO}_2$ . Obliczyć masę powstałego tlenku wapnia i dwutlenku węgla. Jaka objętość zajmie wydzielony dwutlenek węgla w warunkach normalnych?
5. Obliczyć skład procentowy wagowy pierwiastków w siarczanie miedzi o wzorze  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
6. Podać wzór sumaryczny substancji o składzie: a)  $30\%$  wag. As;  $70\%$  wag. Cl.
7. W jakim stosunku wagowym i molowym połączyły się pierwiastki w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?
8. Roztwór gazowy składa się z  $558,6\text{g}$  argonu,  $30,8\text{g}$  azotu i  $12,096\text{g}$  wodoru. Obliczyć:
  - a) objętość mieszaniny gazowej w temperaturze  $300\text{K}$  pod ciśnieniem  $101,3\text{kPa}$ ,
  - b) stężenia molowe poszczególnych składników mieszaniny w podanych warunkach,
  - c) ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników mieszaniny w podanych warunkach.

#### 2.5. LITERATURA POLECANA

1. A. Vogel, "Preparatyka Organiczna" (tłum. z ang. ), WNT, Warszawa 1984.
2. H. Lux, "Technika Laboratoryjna w Chemii Nieorganicznej", PWN, Warszawa 1960.

### 3. SPORZĄDZANIE ROZTWORÓW WODNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

#### 3.1. WYBRANE RODZAJE STĘŻEŃ

Roztworem nazywamy fizycznie jednorodną mieszaninę składającą się z minimum dwóch składników - rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Cechą charakterystyczną roztworu, obok rodzaju rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, jest jego stężenie. Spośród wielu sposobów wyrażania stężeń roztworów najważniejsze znaczenie w laboratorium chemii ogólnej i nieorganicznej mają dwa: wagowe stężenie procentowe oraz stężenie molowe.

W a g o w e s t ęż e n i e p r o c e n t o w e roztworu dwuskładnikowego jest to stosunek masy substancji rozpuszczonej do masy roztworu (lub inaczej - do sumy mas substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika) wyrażony w procentach:

$$C_p = \frac{m_s}{m_R} \cdot 100\% = \frac{m_s}{m_s + m_r} \cdot 100\%$$

gdzie:  $m_s$  - masa substancji rozpuszczonej [g],  
 $m_R$  - masa roztworu [g],  
 $m_r$  - masa rozpuszczalnika [g].

S t ęż e n i e m o l o w e roztworu jest to liczba moli substancji rozpuszczonej przypadająca na 1dm<sup>3</sup> roztworu:

$$C = \frac{n_s}{V_R} = \frac{m_s}{M_s \cdot V_R}$$

gdzie:  $n_s$  - liczba moli substancji rozpuszczonej,  
 $V_R$  - objętość roztworu [dm<sup>3</sup>],  
 $m_s$  - masa substancji rozpuszczonej [g],  
 $M_s$  - masa molowa substancji rozpuszczonej [g/mol].

Uwzględniając fakt, że objętość roztworu można wyrazić jako stosunek masy roztworu przez jego gęstość (z odpowiednim przeliczeniem jednostek: gęstość wyrażana jest w g/cm<sup>3</sup> a objętość roztworu - w dm<sup>3</sup>), stężenie molowe roztworu można obliczyć z następującego wzoru:

$$C = \frac{m_s \cdot d_R \cdot 1000}{M_s \cdot m_R}$$

gdzie:  $m_s$  - masa substancji rozpuszczonej [g],  
 $M_s$  - masa molowa substancji rozpuszczonej [g/mol],  
 $d_R$  - gęstość roztworu [g/cm<sup>3</sup>],  
 $m_R$  - masa roztworu [g].

### 3.2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W poniższych tabelach zamieszczono listę roztworów potrzebnych do wykonania ćwiczeń laboratoryjnych z chemii ogólnej i nieorganicznej dla studentów kierunku "Biotechnologia". Roztwory te będą stosowane podczas kolejnych zajęć laboratoryjnych. Student otrzymuje do wykonania jeden z roztworów substancji chemicznej z tabeli 3.1 oraz jeden - z tabeli 3.2. Może to być roztwór o stężeniu (I) lub (II). Roztwory oznaczone symbolem (I) z tabeli 3.1 wykonuje się z substancji stałych otrzymanych od asystenta. Roztwory oznaczone symbolem (I) z tabeli 3.2 wykonuje się ze stężonych roztworów kwasów lub amoniaku bądź ze stałego NaOH. **Należy pamiętać, że praca ze stężonymi roztworami kwasów i amoniaku jest dozwolona wyłącznie pod wyciągiem, przy zachowaniu wyjątkowo dużej ostrożności i obowiązkowo w okularach ochronnych.** Roztwory oznaczone symbolem (II) wykonuje się poprzez rozcieńczenie roztworów (I).

Przed rozpoczęciem wykonywania roztworów o stężeniu (I) należy przeprowadzić obliczenia ilości substancji stałej lub roztworu kwasu bądź amoniaku i ilości wody potrzebnej do jego sporządzenia. W tabelach 3.3÷3.5 podane gęstości, stężenia procentowe i molowe roztworów kwasów (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) i wodorotlenku sodu. Otrzymane wyniki obliczeń przedstawić asystentowi do zaliczenia.

Przed rozpoczęciem wykonywania roztworu o stężeniu (II) należy określić objętość bądź masę roztworu otrzymanego do rozcieńczenia i na tej podstawie przeprowadzić obliczenia ilości wody potrzebnej do rozcieńczenia. Otrzymane wyniki obliczeń przedstawić asystentowi do zaliczenia.

Wykonane roztwory umieścić w butelkach otrzymanych od laboranta. Butelki powinny zawierać etykiety z wzorem chemicznym rozpuszczonej substancji, stężenie roztworu, numer roztworu z tabeli oraz nazwisko osoby wykonującej.



Tabela 3.1. Roztwory soli

L.p.	Wzór związku	$M_{\text{mol}}$ [g/mol]	Masa roztworu (I) [ g ]	Stężenie roztworu (I) [ % <sub>wag.</sub> ]	Stężenie roztworu (II) [ mol/dm <sup>3</sup> ]
1.	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331,2	a) 500	6,62	0,1
			b) 250	13,25	0,1
2.	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	256,3	a) 250	20,5	0,4
			b) 250	25,0	0,4
3.	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,0	a) 250	6,0	0,5
			b) 250	9,3	0,5
4.	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	269,35	a) 500	6,5	0,18
			b) 600	7,5	0,18
5.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	290,7	a) 250	8,5	0,17
			b) 300	9,85	0,17
6.	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	562,0	a) 250	12,5	0,14
			b) 300	14,7	0,14
7.	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	241,54	a) 250	7,5	0,16
			b) 300	6,2	0,16
8.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297,37	a) 250	11,4	0,16
			b) 300	8,2	0,16
9.	KNO <sub>3</sub>	101,0	a) 300	4,8	0,26
			b) 250	4,2	0,26
10.	NaNO <sub>3</sub>	85,0	a) 300	6,25	0,44
			b) 220	7,5	0,44
11.	NaNO <sub>3</sub>	85,0	a) 320	11,3	0,81
			b) 240	12,7	0,81
12.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,0	a) 370	14,8	0,53
			b) 270	15,05	0,53
13.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106,0	a) 350	14,2	0,83
			b) 290	16,1	0,83

14.	CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	136,0	a) 310	20,5	0,85
			b) 255	22,7	0,85
15.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	357,97	a) 330	27,4	0,53
			b) 270	21,4	0,53
16.	NaCl	58,5	a) 325	12,7	1,4
			b) 280	15,45	1,4
17.	KBr	119,0	a) 315	17,5	0,63
			b) 240	14,25	0,63
18.	KI	166,0	a) 310	11,8	0,4
			b) 270	12,1	0,4
19.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	142,08	a) 180	3,5	0,11
			b) 220	2,8	0,11
20.	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	194,2	a) 160	11,5	0,44
			b) 177	10,7	0,44
21.	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	379,3	a) 210	10,5	0,23
			b) 190	9,7	0,23
22.	KMnO <sub>4</sub>	158,0	a) 150	6,0	0,1
			b) 160	5,7	0,1

Tabela 3.2. Roztwory kwasów i zasad

L.p.	Wzór związku	M <sub>mol</sub> [g/mol]	Masa roztworu(I) [g]	Stężenie roztworu (I) [% <sub>wag.</sub> ]	Stężenie roztworu (II) [mol/dm <sup>3</sup> ]
23.	HCl	36,5	a) 250	10,0	2
			b) 250	12,0	2
24.	HCl	36,5	a) 250	12,5	2
			b) 250	11,0	2
25.	HCl	36,5	a) 150	10,0	2
			b) 150	12,0	2
26.	HCl	36,5	a) 100	15,0	2
			b) 100	15,0	2

27.	HNO <sub>3</sub>	63,0	a) 100	25,0	2
			b) 100	24,0	2
28.	HNO <sub>3</sub>	63,0	a) 150	22,0	2
			b) 150	18,0	2
29.	HNO <sub>3</sub>	63,0	a) 125	28,0	2
			b) 125	30,0	2
30.	HNO <sub>3</sub>	63,0	a) 110	22,0	2
			b) 110	24,0	2
31.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	a) 100	20,0	1
			b) 100	28,0	1
32.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	a) 150	22,0	1
			b) 150	24,0	1
33.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	a) 125	15,0	1
			b) 125	17,0	1
34.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	a) 110	18,0	1
			b) 110	21,0	1
35.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,0	a) 300	25,0	0,15
			b) 280	22,0	0,15
36.	NH <sub>4</sub> OH*	35,0	a) 105	10,5	2
			b) 75	11,5	2
37.	NH <sub>4</sub> OH	35,0	a) 75	12,0	2
			b) 105	11,5	2
38.	NH <sub>4</sub> OH	35,0	a) 100	11,2	2
			b) 125	10,7	2
39.	NH <sub>4</sub> OH	35,0	a) 125	11,7	2
			b) 100	12,2	2
40.	NaOH	40,0	a) 450	27,0	2
			b) 600	29,0	2

\* - Do obliczeń przyjąć gęstość stężonego roztworu amoniaku  $d = 0,91 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 3.3. Gęstości, stężenia procentowe i molowe wodnych roztworów kwasów w temperaturze 20 °C

Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	HCl		HNO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	C <sub>p</sub> [% wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	C <sub>p</sub> [% wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	C <sub>p</sub> [% wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]
1,00	0,360	0,099	0,333	0,052	0,261	0,027
1,01	2,364	0,665	2,164	0,347	1,731	0,178
1,02	4,388	1,227	3,982	0,644	3,242	0,337
1,03	6,433	1,817	5,784	0,945	4,746	0,498
1,04	8,490	2,421	7,530	1,243	6,237	0,661
1,05	10,52	3,029	9,259	1,543	7,704	0,825
1,06	12,51	3,638	10,97	1,845	9,129	0,986
1,07	14,49	4,253	12,65	2,148	10,56	1,152
1,08	16,47	4,878	14,31	2,453	11,96	1,317
1,09	18,43	5,509	15,95	2,759	13,36	1,484
1,10	20,39	6,150	17,58	3,068	14,73	1,652
1,11	22,33	6,796	19,19	3,381	16,08	1,820
1,12	24,25	7,449	20,79	3,696	17,43	1,990
1,13	26,20	8,118	22,38	4,012	18,76	2,161
1,14	28,18	8,809	23,94	4,330	20,08	2,334
1,15	30,14	9,505	25,48	4,649	21,38	2,507
1,16	32,14	10,22	27,00	4,970	22,67	2,681
1,17	34,18	10,97	28,51	5,293	23,95	2,857
1,18	36,23	11,73	30,00	5,618	25,21	3,033
1,19	38,32	12,50	31,47	5,943	26,47	3,211
1,20	40,62	13,30	32,94	6,273	27,72	3,391
1,22	-	-	35,93	6,956	30,18	3,754
1,24	-	-	39,02	7,679	32,61	4,123
1,26	-	-	42,14	8,426	35,01	4,498
1,28	-	-	45,27	9,195	37,36	4,876

1,30	-	-	48,42	9,990	39,68	5,259
1,32	-	-	51,71	10,83	41,95	5,646
1,34	-	-	55,13	11,72	44,17	6,035
1,36	-	-	58,78	12,68	46,33	6,424
1,38	-	-	62,70	13,73	48,45	6,817
1,40	-	-	66,97	14,88	50,50	7,208
1,42	-	-	71,63	16,14	52,51	7,603
1,44	-	-	76,71	17,53	54,49	8,000
1,46	-	-	82,39	19,09	56,41	8,397
1,48	-	-	89,07	20,92	58,31	8,799
1,50	-	-	96,73	23,02	60,17	9,202
1,52	-	-	-	-	62,00	9,608
1,54	-	-	-	-	63,81	10,02
1,56	-	-	-	-	65,59	10,43
1,58	-	-	-	-	67,35	10,85
1,60	-	-	-	-	69,09	11,27
1,62	-	-	-	-	70,82	11,70
1,64	-	-	-	-	72,52	12,13
1,66	-	-	-	-	74,22	12,56
1,68	-	-	-	-	75,92	13,00
1,70	-	-	-	-	77,63	13,46
1,74	-	-	-	-	81,16	14,40
1,78	-	-	-	-	85,16	15,46
1,82	-	-	-	-	91,11	16,91
1,8312	-	-	-	-	94,00	17,55
1,8355	-	-	-	-	96,00	17,97
1,8364	-	-	-	-	97,00	18,16
1,8361	-	-	-	-	98,00	18,35
1,8342	-	-	-	-	99,00	18,51
1,8340	-	-	-	-	100,00	18,70

Tabela 3.4. Gęstości, stężenia procentowe i molowe wodnych roztworów  
kwasu ortofosforowego(V) w temperaturze 20 °C

Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	C <sub>p</sub> [%wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	C <sub>p</sub> [%wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]
1,010	2,00	0,21	1,254	40,00	5,12
1,020	4,00	0,42	1,293	45,00	5,94
1,031	6,00	0,63	1,335	50,00	6,81
1,048	9,00	0,96	1,379	55,00	7,740
1,071	13,00	1,42	1,426	60,00	8,73
1,101	18,00	2,02	1,476	65,00	9,79
1,120	21,00	2,40	1,526	70,00	10,90
1,126	22,00	2,53	1,579	75,00	12,08
1,133	23,00	2,66	1,6330	80,00	13,33
1,340	24,00	2,79	1,689	85,00	14,65
1,146	25,00	2,92	1,746	90,00	16,04
1,153	26,00	3,06	1,770	92,00	16,62
1,600	27,00	3,20	1,794	94,00	17,21
1,166	28,00	3,33	1,819	96,00	17,82
1,173	29,00	3,47	1,844	98,00	18,44
1,216	35,00	4,34	1,870	100,00	19,08

Tabela 3.5. Gęstości, stężenia procentowe i molowe wodnych roztworów  
wodorotlenku sodu w temperaturze 20 °C

Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	C <sub>p</sub> [%wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	C <sub>p</sub> [%wag.]	C <sub>m</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]
1,00	0,159	0,040	1,19	17,34	5,16
1,01	1,04	0,264	1,20	18,26	5,476
1,02	1,94	0,494	1,22	20,07	6,122
1,03	2,84	0,371	1,24	21,90	6,788
1,04	3,74	0,971	1,26	23,73	7,475
1,05	4,66	1,222	1,28	25,56	8,178

1,06	5,56	1,474	1,30	27,41	8,906
1,07	6,47	1,731	1,32	29,26	9,656
1,08	7,38	1,992	1,34	31,14	10,43
1,09	8,28	2,257	1,36	33,06	11,24
1,10	9,19	2,527	1,38	35,01	12,08
1,11	10,10	2,802	1,40	36,99	12,95
1,12	11,01	3,082	1,42	38,99	13,84
1,13	11,92	3,367	1,44	41,03	14,77
1,14	12,83	3,655	1,46	43,12	15,74
1,15	13,73	3,947	1,48	45,22	16,73
1,16	14,64	4,244	1,50	47,33	17,75
1,17	15,54	4,545	1,52	49,44	18,78
1,18	16,44	4,850	-	-	-

### 3.3. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Rozpuszczono 17g chlorku sodu w 140 gramach wody otrzymując roztwór 1. Do otrzymanego roztworu dodano 193g wody otrzymując roztwór 2. Obliczyć stężenie procentowe wagowe roztworów 1 i 2.
2. Do wody wiano powoli 10g kwasu siarkowego o stężeniu procentowym  $C_p = 85\%$  wag. i całość rozcieńczono wodą do objętości  $5\text{dm}^3$ . Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu.
3.  $400\text{cm}^3$  roztworu chlorku manganu(II) o stężeniu procentowym  $C_p = 12\%$  i gęstości  $1,10\text{g/cm}^3$  rozcieńczono wodą do objętości  $1,5\text{dm}^3$  otrzymując roztwór o gęstości  $1,02\text{g/cm}^3$ .  
Obliczyć: a) stężenie molowe,  
b) stężenie molarne,  
c) stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
4.  $200\text{cm}^3$  roztworu chlorku chromu(III) o stężeniu procentowym  $C_p = 7,7\%$  wag. i gęstości  $1,08\text{g/cm}^3$  rozcieńczono wodą do objętości  $1,4\text{dm}^3$  otrzymując roztwór o gęstości  $1,02\text{g/cm}^3$ .

- Obliczyć: a) stężenie molowe,  
b) stężenie molarne,  
c) stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
5. 87,2g sześćohydratu azotanu(V) nikiel(II) rozpuszczono w 1500cm<sup>3</sup> wody otrzymując roztwór 1 o gęstości 1,05g/cm<sup>3</sup>. Roztwór 1 rozcieńczono następnie wodą do objętości 2000cm<sup>3</sup> otrzymując roztwór 2 o gęstości 1,02g/cm<sup>3</sup>.
- Obliczyć: a) stężenie molowe,  
b) stężenie molarne,  
c) stężenie procentowe roztworów 1 i 2.
6. Zmieszano 250cm<sup>3</sup> 0,2M roztworu NaCl i 150cm<sup>3</sup> 0,15M roztworu KCl, a całość rozcieńczono do objętości 500cm<sup>3</sup>.
- Obliczyć: a) stężenie molowe anionów Cl<sup>-</sup>,  
b) stężenie molowe kationów Na<sup>+</sup>,  
c) stężenie molowe kationów K<sup>+</sup> w otrzymanym roztworze.
7. Ile gramów czystej soli - siarczanu(VI) sodu - należy dodać do 120g roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu C<sub>p1</sub> = 4% wag., aby otrzymać nowy roztwór o stężeniu C<sub>p2</sub> = 22% wag.?
8. Ile gramów stałego azotanu(V) potasu i ile gramów wodnego roztworu tej soli o stężeniu C<sub>p1</sub> = 6% wag. potrzeba do przygotowania 188g roztworu o stężeniu C<sub>p2</sub> = 20% wag.?
9. Ile gramów stałego CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O i ile gramów wodnego roztworu tej soli o stężeniu C<sub>p1</sub> = 12% wag. potrzeba do przygotowania 240g roztworu o stężeniu C<sub>p2</sub> = 20% wag.?
10. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć 50cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,5M, aby otrzymać roztwór o stężeniu 10<sup>-2</sup>M?
11. Ile gramów stałego Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> należy dodać do 250cm<sup>3</sup> wodnego roztworu tej soli o stężeniu 0,1M i gęstości 1,08g/cm<sup>3</sup>, aby otrzymać roztwór o stężeniu 0,5M? Gęstość wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 0,5M wynosi d = 1,12g/cm<sup>3</sup>.
12. 125cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 5% wag. i gęstości 1,02g/cm<sup>3</sup> zmieszano z 250g kwasu solnego o stężeniu molowym C = 6M i gęstości 1,1g/cm<sup>3</sup> i całość rozcieńczono do objętości 750cm<sup>3</sup>. Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu.

### 3.4. LITERATURA POLECANA

1. W. Gorzelany, H. Słaby, A. Śliwa, J. Terpiłowski, J. Wojciechowska, "Obliczenia Chemiczne", wyd. 2, PWN, Warszawa 1987.



2. H. Całus, "Podstawy Obliczeń Chemicznych", wyd.8, WNT, Warszawa 1983.
3. Z. Galus, "Ćwiczenia Rachunkowe z Chemii Analitycznej", PWN, Warszawa 1994.
4. K. Juszczak, J. Nieniewska, "Ćwiczenia Rachunkowe z Chemii Ogólnej", Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Wyd. 2, 1996.
5. W. Ufnalski, "Podstawy obliczeń chemicznych z programami komputerowymi", WNT, Warszawa 1999.

## 4. RÓWNOWAGI CHEMICZNE W ROZTWORACH WODNYCH

### 4.1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Równowagi chemiczne mogą ustalać się w rozmaitych układach. Mogą one dotyczyć zarówno reakcji homogenicznych w cieczach, gazach jak i reakcji heterogenicznych w układach złożonych z kilku faz pozostających ze sobą w kontakcie. Większość równowag omawianych w niniejszej instrukcji dotyczy homogenicznych roztworów wodnych. Rozważane jednak też będą reakcje, a w konsekwencji i równowagi chemiczne, zachodzące pomiędzy takimi roztworami a fazą stałą. Zostaną tutaj przedstawione jedynie elementarne pojęcia obejmujące prawa rządzące przemianami w układach makroskopowych oraz wybrane wielkości stosowane powszechnie do ich opisu. Szczegółowe rozważania dotyczące ilościowego ujęcia przemian fizycznych i chemicznych oraz właściwości substancji, w tym funkcji termodynamicznych takich jak energia wewnętrzna, entalpia czy entropia, będą przedmiotem wykładu z termodynamiki chemicznej.

#### 4.1.1. Punkt równowagi

Rozważając różne wielkości mogące być podstawą do określenia kierunku przemian i charakterystycznego dla nich „punktu”, w którym zostanie osiągnięty stan równowagi, stwierdzono istnienie dwóch takich czynników. Pierwszy z nich to czynnik energetyczny będący wynikiem różnicy energii układu przed i po przemianie. Czynnik ten wskazuje na tendencję do samorzutnego zachodzenia takich procesów w wyniku których energia jest uwalniana w trakcie przemiany z układu. Są to procesy egzotermiczne. Drugim czynnikiem obserwowanym w układach makroskopowych jest naturalna ich dążność do osiągnięcia stanów statystycznie bardziej prawdopodobnych, a więc bardziej nieuporządkowanych.

Ilościowy opis efektów energetycznych przemian fizykochemicznych stał się możliwy dzięki sformułowaniu pierwszej zasady termodynamiki, mówiącej, że suma zmian energii układu i otoczenia jest równa zero. Można tę zasadę sformułować inaczej stosując funkcję zwaną **energią wewnętrzną** układu  $E$  wyrażaną w jednostkach energii (zgodnie z układem SI w dżulach J). Wielkość ta ma właściwości charakterystyczne dla tzw. funkcji stanu (stanu układu). Oznacza to, że wartość  $E$  nie zależy zupełnie od drogi, na jakiej dany stan został osiągnięty. Energia wewnętrzna jest funkcją zależną wyłącznie od tzw. parametrów stanu, to jest od temperatury ( $T$ ), ciśnienia ( $P$ ), objętości ( $V$ ) oraz od składu chemicznego poszczególnych faz tworzących układ, wyrażonego poprzez ułamki molowe składników ( $x_i$ ), stężenia molarne ( $c_i$  w  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) lub np. molowe ( $c_i$  w  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Jest wielkością ekstensywną, gdyż jej wartość jest wprost proporcjonalna do ilości materii w układzie;

jest sumą energii wewnętrznych wszystkich składników tworzących układ. Nie jest możliwe wyznaczenie bezwzględnej wartości energii wewnętrznej. Można natomiast zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki wyznaczyć jej zmiany jako sumę ciepła  $Q$  i pracy  $W$  wymienionych przez układ z otoczeniem:

$$\Delta E_{\text{układ}} = Q + W \quad (4.1)$$

Wiele procesów chemicznych prowadzi się w warunkach izochorycznych, czyli przy stałej objętości układu. Jeżeli jedyną pracą jaką może wykonywać układ jest praca zmiany objętości (inaczej praca objętościowa  $\Delta W = -P\Delta V$ ), wówczas zmiana energii wewnętrznej jest równa ilości ciepła wymienionego z otoczeniem:

$$\Delta E_V = (E_{\text{produkty}} - E_{\text{substraty}})_{V=\text{const}} = Q_V \quad (4.2)$$

Dla procesów izobarycznych, czyli zachodzących w warunkach stałego ciśnienia, użyteczna jest inna, nowa funkcja stanu - **entalpia** ( $H$ ), która została zdefiniowana równaniem:

$$H = E + PV \quad (4.3)$$

Można pokazać, że efekt cieplny przemiany (np. reakcji) prowadzonej w warunkach izobarycznych określa zmiana entalpii układu:

$$\Delta H_P = (H_{\text{produkty}} - H_{\text{substraty}})_{P=\text{const}} = Q_P \quad (4.4)$$

Zgodnie z przyjętą konwencją ciepło przekazane układowi i praca wykonana na układzie mają wartość dodatnią, ponieważ zwiększają jego energię. Toteż w przemianach endotermicznych entalpia (energia wewnętrzna) produktów będzie większa od entalpii (energii wewnętrznej) substratów. Odpowiednio, w procesach egzotermicznych obserwowane zmiany zgodne będą z relacją  $\Delta H < 0$  ( $\Delta E < 0$ ).

Jak wspomniano wcześniej, drugim czynnikiem decydującym o kierunku przebiegu procesów samorzutnych jest stopień nieuporządkowania układu. Można wykazać na gruncie termodynamiki statystycznej, że miarą tego nieporządku, inaczej mówiąc miarą statystycznego prawdopodobieństwa danego stanu jest **entropia**, funkcja stanu oznaczana symbolem  $S$ . Pojęcie entropii związane jest bezpośrednio z drugą zasadą termodynamiki, która mówi, że w procesach naturalnych (samorzutnych) suma zmian entropii układu i otoczenia jest większa od zera. Układ w trakcie takiej przemiany zbliża się do swojego stanu równowagowego. Zmiana entropii jest równa zero tylko wtedy gdy przemiana jest odwracalna, tzn. gdy zachodzi poprzez kolejne stany równowagowe:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otoczenie}} \geq 0 \quad (4.5)$$

Druga zasada termodynamiki pozwala więc na sformułowanie ilościowego kryterium samorzutności przemian. Jednak kryterium to zawiera w sobie wyrażenie na zmianę entropii otoczenia, która jest wielkością generalnie niemożliwą do określenia. Właściwości omówionych wcześniej funkcji stanu pozwalają jednak na zdefiniowanie pewnych funkcji charakterystycznych zwanych potencjałami termodynamicznymi, które są funkcjami stanu układu a ich zmienność określa kierunki przemian samorzutnych. Spośród kilku zdefiniowanych w termodynamice chemicznej potencjałów termodynamicznych najczęściej stosuje się dwie funkcje : **energię swobodną**  $F(T,V)$  zwaną funkcją Helmholtza i określoną równaniem:

$$F = E - TS \quad (4.6)$$

oraz **entalpię swobodną**  $G(T,P)$  (funkcję Gibbsa):

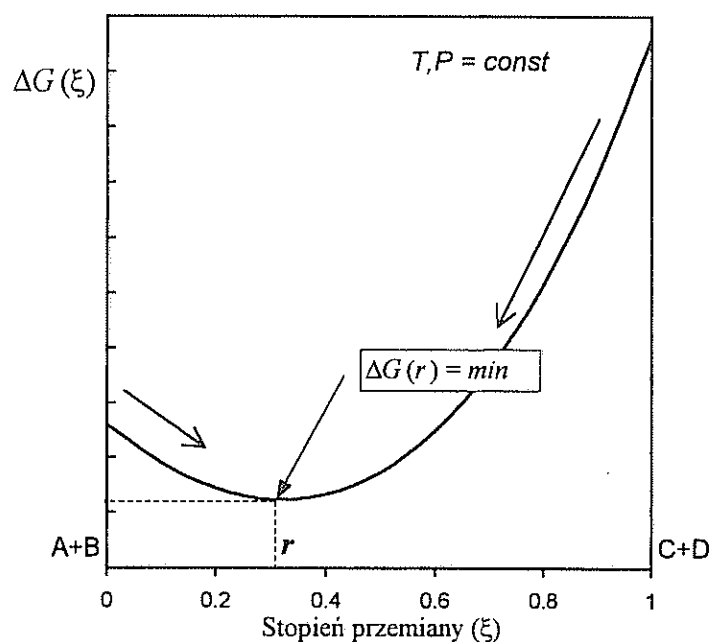
$$G = H - TS \quad (4.7)$$

Potencjał termodynamiczny określa wszystkie właściwości termodynamiczne układu i w chemii spełnia podobną rolę jak potencjał pola sił w mechanice klasycznej. Na przykład dla ciała znajdującego się w polu grawitacyjnym gradient potencjału określa kierunek przemieszczania. Tak samo gradient potencjału termodynamicznego wskazuje kierunek przemiany, np. kierunek reakcji chemicznej. Tak jak energia potencjalna układu jest sumą energii potencjalnych wszystkich jego części, tak i potencjał termodynamiczny układu wielofazowego jest sumą potencjałów wszystkich faz, a potencjał termodynamiczny danej fazy jest sumą potencjałów wszystkich jej składników. Jest to więc wielkość ekstensywna.

Można zauważyć, że równania definiujące energię swobodną (4.6) i entalpię swobodną (4.7) zawierają dwa człony, z których pierwszy jest wspomnianym wcześniej czynnikiem energetycznym (odpowiednio energia wewnętrzna  $E$  i entalpia  $H$ ), zaś drugi, entropowy ( $TS$ ) określa stopień nieuporządkowania układu. Uwzględniając konwencję dotyczącą znaków  $\Delta E$  i  $\Delta S$ , można pokazać, że:

- a) w przemianach samorzutnych zachodzących w warunkach izotermiczno-izochorycznych ( $T, V = \text{const}$ ) energia swobodna  $F$  maleje:  $\Delta F_{T,V} < 0$ .
- b) w przemianach samorzutnych zachodzących w warunkach izotermiczno-izobarycznych ( $T, P = \text{const}$ ) entalpia swobodna  $G$  maleje:  $\Delta G_{T,P} < 0$ .

Siłą napędową przemiany (np. procesu chemicznego) jest więc towarzysząca mu zmiana tzw. potencjału termodynamicznego. Układ chemiczny zawsze dąży do stanu zwanego stanem równowagi, w którym potencjał termodynamiczny osiąga minimum.



Rys. 4.1. Zmiana entalpii swobodnej układu, w którym w warunkach izotermiczno - izobarycznych zachodzi reakcja chemiczna  $A+B = C+D$ . Punkt  $\xi = r$  oznacza punkt równowagi.

Na rys.1 przedstawiono wykres zmian entalpii swobodnej układu w hipotetycznym izotermiczno - izobarycznym procesie opisanym równaniem:  $A + B = C + D$  w funkcji współrzędnej (stopnia) przemiany  $\xi$ . Gdy  $\xi = 0$  w układzie występują wyłącznie substraty A i B. Dla  $\xi = 1$  układ zawiera tylko produkty C i D. Układ osiągnie stan równowagi chemicznej w punkcie  $r$ , a więc w chwili, gdy entalpia swobodna będzie miała wartość minimalną.

Należy przy tym wyraźnie podkreślić, że w stanie równowagi chemicznej uczestniczące w reakcji substraty i produkty mają ściśle określone wartości stężeń, które nie ulegają zmianie w czasie.

Wpływ jednego rodzaju cząsteczek na energię swobodną układu chemicznego można dogodniej rozważać w kategoriach potencjału chemicznego  $\mu_i$  poszczególnych składników  $i$ , zdefiniowanego jako **pochozna swobodnej entalpii ( $G$ ) po ilości moli ( $n_i$ )  $i$ -tego składnika przy stałych:  $T, P$  oraz niezmienniej ilości pozostałych składników:**

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i} \equiv \mu_i \quad (4.8)$$

Na podstawie równania (4.8) można powiedzieć w dużym uproszczeniu, że potencjał chemiczny substancji S pokazuje szybkość zmian energii swobodnej układu powodowanych zmianą stężenia S (przy stałej temperaturze, ciśnieniu i składzie). Jak wspomniano, entalpia swobodna  $G$ , podobnie jak i inne funkcje stanu jest wielkością ekstensywną. Dla czystej substancji można zdefiniować wielkość intensywną, czyli niezależną od ilości, zwaną **molową entalpią swobodną  $G_m$** , która jest równa:

$$G_m = \frac{G}{n} \quad (4.9)$$

Ponieważ jednocześnie dla układu złożonego z jednego składnika mamy:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{G}{n} \quad (4.10)$$

toteż można stwierdzić, że **potencjał chemiczny czystej substancji  $\mu$  jest równy jej molowej swobodnej entalpii  $G_m$ .**

Jedną z ważniejszych relacji wiążących potencjał chemiczny  $\mu_S$  danego związku chemicznego S ze składem roztworu jest równanie:

$$\mu_S = \mu_S^\ominus + RT \ln a_S = \mu_S^\ominus + RT \ln [S] + RT \ln \gamma_S \quad (4.11)$$

w którym  $\mu_S^\ominus$  oznacza potencjał chemiczny S w jakimś dowolnie wybranym stanie standardowym roztworu,  $R$  jest stałą gazową, natomiast  $T$  – temperaturą bezwzględną. Symbolem  $a_S$  oznaczono tutaj tak zwaną **aktywność** substancji S. Aktywność  $a_S$  jest zależna przede wszystkim od stężenia  $[S]$  związku i w znacznie mniejszym stopniu od stężeń pozostałych składników. Z tego powodu wprowadza się wielkość zwaną współczynnikiem aktywności  $\gamma_S$ , zdefiniowaną jako stosunek aktywności do stężenia:  $\gamma_S = a_S/[S]$ . Uważa się, że  $\mu_S^\ominus$  reprezentuje udział wnoszony do potencjału chemicznego przez naturę cząstek substancji S, natomiast współczynnik aktywności  $\gamma_S$  ich oddziaływania z sąsiednimi cząsteczkami roztworu. Z równania (4.11) wynika jednocześnie, że aktywność substancji zależy od sposobu zdefiniowania stanu standardowego ( $\mu_S^\ominus$ ). Warto tutaj przypomnieć, że przy rozważaniu równowag w rozcieńczonych roztworach zawartość składnika wyraża się najczęściej poprzez jego stężenie molowe  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , chociaż stężenia w skali molarnej ( $\text{mol}/\text{kg}$  *rozpuszczalnika*) mają tę zaletę, że są niezależne od temperatury. Jeden z szerzej stosowanych układów odniesienia dla wodnych roztworów elektrolitów opiera się na stwierdzeniu, że dla roztworu o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu ( $[S] \rightarrow 0$ ) oddziaływania międzycząsteczkowe drobin elektrolitu zanikają i wówczas współczynnik aktywności  $\gamma_S = 1$ . Z dobrym przybliżeniem można przyjąć dla rozcieńczonych rzeczywistych roztworów, że wartość współczynnika aktywności  $\gamma_S$  dąży do jedności i wówczas:

$$\mu_S \approx \mu_S^\ominus + RT \ln [S] \quad (4.12)$$

Z równania (4.11) wynika, że  $\mu_S = \mu_S^\ominus$ , jeżeli  $[S] = 1$  i  $\gamma_S = 1$ . Ten jeden z możliwych do wyboru stanów standardowych odpowiada więc **hipotetycznemu** roztworowi o stężeniu jednostkowym ( $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), zachowującemu się tak, jak gdyby współczynnik aktywności substancji był równy jeden.

Potencjał termodynamiczny  $G$  układu (przy  $T, P = \text{const}$ ) oblicza się sumując iloczyny potencjałów chemicznych  $\mu_i$  wszystkich składników i ilości moli  $n_i$ :

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k \quad (4.13)$$

Stwierdziliśmy uprzednio, że układ znajduje się w stanie równowagi (przy  $T, P = \text{const}$ ), jeżeli jego entalpia swobodna  $G$  względem współrzędnej przemiany (reakcji) osiąga minimum (rys.4.1). Dla przykładowej reakcji:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  warunek ten prowadzi w wyniku szeregu przekształceń równania (4.13) do zależności:

$$a\mu_a + b\mu_b = c\mu_c + d\mu_d \quad (4.14)$$

Z równania (4.14) i definicji potencjału chemicznego (4.11) otrzymujemy:

$$-RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus \quad (4.15)$$

przy czym wyrażenie po prawej stronie oznacza standardową zmianę entalpii swobodnej  $\Delta G^\ominus$ . Jest to zmiana entalpii swobodnej układu w hipotetycznym procesie, w którym z  $a$  moli substancji **A** i  $b$  moli substancji **B** w swoich stanach standardowych ( $[A]=1$  i  $\gamma_A = 1$  oraz  $[B]=1$  i  $\gamma_B = 1$ ) powstaje  $c$  moli **C** i  $d$  moli **D** produktów również w stanach standardowych. Przy zachowaniu stałej temperatury i ciśnienia wielkość ta ma stałą wartość, zależy bowiem tylko od rodzaju reagujących drobin. Iloraz aktywności w równaniu (4.15) jest niczym innym jak stałą równowagi reakcji chemicznej, oznaczaną zazwyczaj symbolem  $K$ . Wykładniki potęgowe w równaniu tym są równe współczynnikom stechiometrycznym z uzgodnionego równania reakcji. Równanie (4.15) można przedstawić w postaci

$$-RT \ln K = \Delta G^\ominus \quad (4.16)$$

która jest termodynamiczną definicją stałej równowagi  $K$ . Często definiuje się stałą równowagi jako iloraz stężeń produktów i stężeń substratów. Takie ujęcie jest pewnym uproszczeniem, które można jednak stosować w przypadku wykonywania obliczeń szacunkowych, przybliżonych. Stała równowagi  $K$  jest bowiem związana z ilorzadem stężeniowym ( $Q_c$ ) zależnością:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{([C]\gamma_C)^c ([D]\gamma_D)^d}{([A]\gamma_A)^a ([B]\gamma_B)^b} = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d [C]^c [D]^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b [A]^a [B]^b} = Q_\gamma \cdot Q_c \quad (4.17)$$

gdzie  $Q_\gamma$  - iloraz współczynników aktywności. Iloraz stężeniowy będzie stały tylko wtedy, gdy iloraz współczynników aktywności  $Q_\gamma$  można uważać za stały (np. dla bardzo małych stężeń równy będzie w przybliżeniu jedności). Często też iloraz stężeniowy  $Q_c$  jest nazywany stałą równowagi i w zależności od tego, w jakich jednostkach wyrażone jest stężenie, jest oznaczany symbolami:

$K_c$  - gdy skład mieszaniny reakcyjnej określono za pomocą stężeń molowych lub molarnych - dla opisu roztworów ciekłych np. wodnych,

$K_p$  - gdy skład określono za pomocą ciśnień cząstkowych  $p_i$  - dla mieszanin gazowych,

$K_x$  - gdy skład określono za pomocą ułamków molowych - mieszaniny gazów i cieczy, roztwory stałe.

Przy założeniu, że współczynniki aktywności nie różnią się istotnie od jedności, można łatwo obliczyć, że im większa jest wartość stałej  $K$  (a właściwie  $K_c$ ) tym bardziej na prawo leży punkt równowagi reakcji chemicznej. Dla przykładowej reakcji  $A + B \rightarrow C + D$  stała równowagi  $K = 0,0001$  odpowiada 1% przemianie substratów w produkty w stanie równowagi,  $K = 1$  odpowiada 50% przemianie, a dla  $K = 10.000$  stopień przemiany wynosi około 99%. Dogodnie jest wyrażać stałe równowagi w skali logarytmicznej. Toteż często zamiast wartości stałej  $K$  podaje się wartość  $pK$ , która oznacza ujemny logarytm dziesiętny z  $K$ :

$$pK = -\log_{10} K = \frac{\Delta G^\ominus}{2,303RT} \quad (4.18)$$

Analogicznie:

$$pK_c = -\log K_c \quad \text{oraz} \quad pK_x = -\log K_x \quad (4.19)$$

#### 4.1.2. Woda jako rozpuszczalnik

Większość reakcji chemicznych prowadzi się w środowisku rozmaitych rozpuszczalników, spośród których woda jest rozpuszczalnikiem najtańszym, najłatwiej dostępnym i stąd najpowszechniej stosowanym. Odgrywa ona szczególną rolę w chemii nieorganicznej gdy reagentami są związki o budowie jonowej. Jednym z ważniejszych parametrów charakteryzujących rozpuszczalnik jest względna przenikalność elektryczna  $\epsilon$ , tzw. stała dielektryczna. Aby substancje o budowie jonowej łatwo się rozpuszczały i pozostały w roztworze w postaci trwałych, pojedynczych, solwatowanych jonów, rozpuszczalnik winien charakteryzować się odpowiednio wysoką wartością  $\epsilon$ . Jak bowiem wiadomo energia oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ładunkami (jonami) jest odwrotnie proporcjonalna do przenikalności elektrycznej ośrodka, czyli im większa jest stała dielektryczna ośrodka, tym siły występujące pomiędzy jonami są mniejsze. Znajduje to swój wyraz w równaniu na energię układu dwóch różnoimiennych ładunków:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (4.20)$$

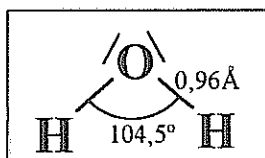
gdzie:  $\epsilon_0$  - przenikalność elektryczna próżni,

$\epsilon$  - względna przenikalność elektryczna ośrodka (dla próżni  $\epsilon = 1$ ).

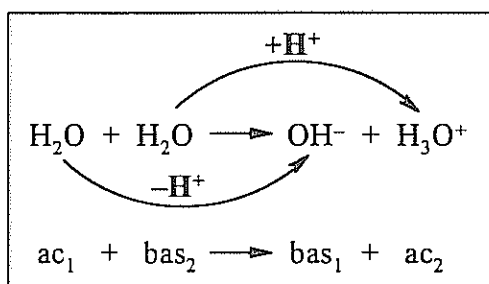
Znajomość względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  pozwala przewidywać zachowanie się rozmaitych substancji w roztworze. Jeżeli  $\epsilon < 20$  wówczas oddziaływania pomiędzy jonami w roztworze są zbyt silne aby jony mogły występować w postaci izolowanej. Najczęściej pojawiają się



wówczas jako pary jonowe bądź asocjaty, w przeciwieństwie do roztworów w rozpuszczalnikach o  $\epsilon > 40$  gdzie będą występowały prawie wyłącznie jako solwatowane jony. Dodatkowymi czynnikami mającymi wpływ na powstawanie jonów w roztworze są właściwości akceptorowe i donorowe rozpuszczalnika, rozumiane jako właściwości odpowiednio kwasowe i zasadowe w myśl definicji kwasów i zasad Lewisa. Rozpuszczalniki donorowe (zasady Lewisa) są donatorami par elektronowych i charakteryzują się obecnością wolnych par elektronowych zlokalizowanych najczęściej przy silnie elektroujemnym rdzeniu (O, N, Cl, P). Dzięki tworzeniu wiązań  $\sigma_{\text{donorowych}}$  z kationami stabilizują ich solwatowaną formę. Rozpuszczalniki akceptorowe (kwasy Lewisa) charakteryzują się obecnością luki koordynacyjnej i chętnie wiążą się z drobinami, które są donatorami par elektronowych. Do takich rozpuszczalników można zaliczyć np.  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ . Właściwości akceptorowe wykazywać mogą również rozpuszczalniki protonowe zdolne tworzyć wiązania wodorowe z donatorami par elektronowych (O, N, F). Do rozpuszczalników o silnych właściwościach donorowych oraz akceptorowych należy właśnie woda.



Stała dielektryczna wody w temperaturze  $18^\circ\text{C}$  wynosi 81,7 i tyle też razy mniejsza jest energia przyciągania między jonami w wodzie w porównaniu z energią wiązań w kryształach jonowych. Bardzo duża stała dielektryczna jak i znaczny moment dipolowy wody wynoszący 1,86D spowodowane są kątową budową cząsteczki (p. rysunek) oraz silną polaryzacją kowalencyjnego wiązania O–H w kierunku do tlenu (wiązanie  $\sigma_{\text{akceptorowe}}$ ). Chemiczne właściwości wody zdeterminowane są obecnością dwóch wolnych par elektronowych na tlenie, które mogą być zaangażowane do tworzenia wiązań z kwasami i odpowiadają za właściwości zasadowe. Drobiną wody może być donorem kationów wodorowych lub też te związane z tlenem kationy służą do utworzenia wiązań wodorowych  $\text{O-H}\dots\text{X}$  z silnie elektroujemnymi pierwiastkami (F, O, N). Nic więc dziwnego, że oddziaływania międzycząsteczkowe dipol – dipol występują w wodzie obok silnych wiązań wodorowych  $\text{O-H}\dots\text{O}$ , dzięki którym woda aż do temperatury  $100^\circ\text{C}$  jest cieczą, podczas gdy związki pozostałych tlenowców z wodorem są gazami już w warunkach normalnych. Zarówno w  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  jak i w  $\text{H}_2\text{Te}$  wiązania wodorowe są bowiem nieporównywalnie słabsze.



Analizując właściwości wody na gruncie definicji kwasów i zasad Brønsteda oraz jej rozwinięcia w postaci jednolitej definicji kwasów – zasad – utleniaczy – reduktorów woda może spełniać w reakcjach chemicznych rolę tak kwasu – donora kationów wodorowych

(protonów), jak i zasady – akceptora kationów wodorowych. W ciekłej wodzie zachodzi w konsekwencji proces autodysocjacji, związany z wymianą protonu między dwiema drobinami  $\text{H}_2\text{O}$ .

W skali makroskopowej, w czystej wodzie liczba jonów powstających w wyniku takiej reakcji jest jednak znikoma. Świadczy o tym wartość stałej równowagi, zwanej **iloczynem jonowym wody**  $K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$ , który w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $1 \cdot 10^{-14}$  ( $\text{p}K_w = 14$ ). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w wyrażeniu na stałą równowagi nie występuje aktywność  $\text{H}_2\text{O}$ , gdyż stanem standardowym wody jest czysta ciecz i  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Często, dla uproszczenia zapisu stosuje się symbol  $\text{H}^+$  oznaczający umownie kation oksoniowy  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Przy założeniu, że współczynniki aktywności jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  są równe jedności, możemy zapisać:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Ze względów praktycznych posługujemy się wielkościami ujemnych logarytmów aktywności tych jonów:  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  i  $\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$ . Używając tych wielkości, możemy wyrażenie na iloczyn jonowy wody przedstawić w postaci:

$$\text{p}K_w = \text{pOH} + \text{pH} \quad (4.21)$$

W czystej wodzie stężenie  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$  czyli  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ . Wprowadzenie do wody kwasów (donorów protonów) lub zasad (akceptorów) prowadzi do zmiany stężenia jonów oksoniowych (wodorotlenowych) a co za tym idzie do zmian pH w zakresie od 0 do 14.

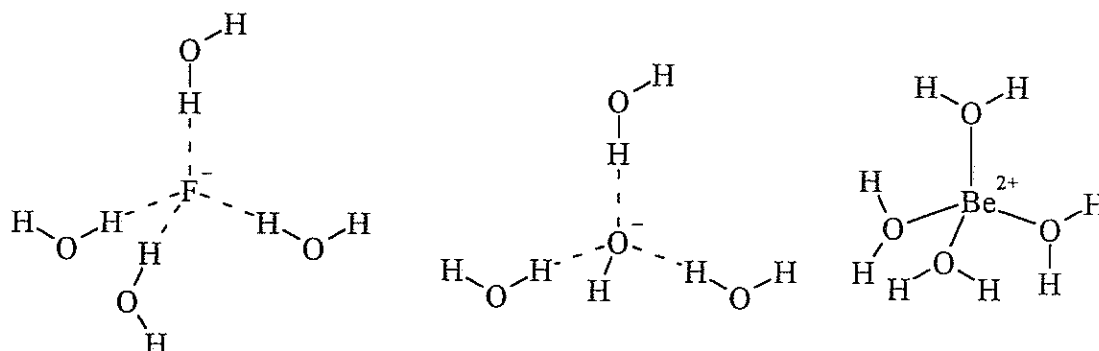
Mocne elektrolity (np.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) po rozpuszczeniu w wodzie są całkowicie zdysocjowane na jony. Pomiedzy jonami a dipolami wody występuje silne oddziaływanie międzycząsteczkowe. Energia potencjalna układu jon–dipol jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości między cząsteczkami i określona wzorem:

$$E_{\text{jon-dipol}} = -\frac{|q^\pm| \mu}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.22)$$

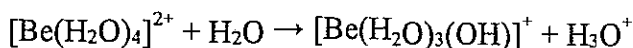
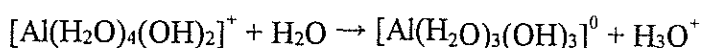
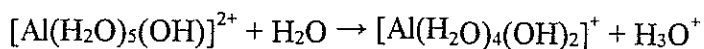
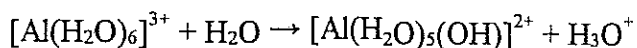
gdzie:  $\mu$  - moment dipolowy;  $q^\pm$  - ładunek jonu.

W efekcie tych oddziaływań każdy jon w roztworze wodnym będzie hydratowany (solwatowany wodą), tzn. otoczony pewną liczbą rozmaicie wiązanych drobin wody. W roztworze fluorku sodu będą więc występowały jony  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  i  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_m^-$ . Podobne hydraty wielu innych kationów mają ściśle określony skład, np.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  czy  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  i należy je wówczas traktować jako drobinę kompleksową, gdyż pomiędzy kationem - centrum koordynacji, a wodą występują wiązania kowalencyjne. Aniony elektroujemnych pierwiastków, w tym szczególnie  $\text{F}^-$  i  $\text{OH}^-$  tworzą jony silnie hydratowane za pomocą wiązań wodorowych. Angażując w te wiązania wszystkie dostępne pary elektronowe utworzą odpowiednio jony  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_4^-$ ,  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3^-$ . Również

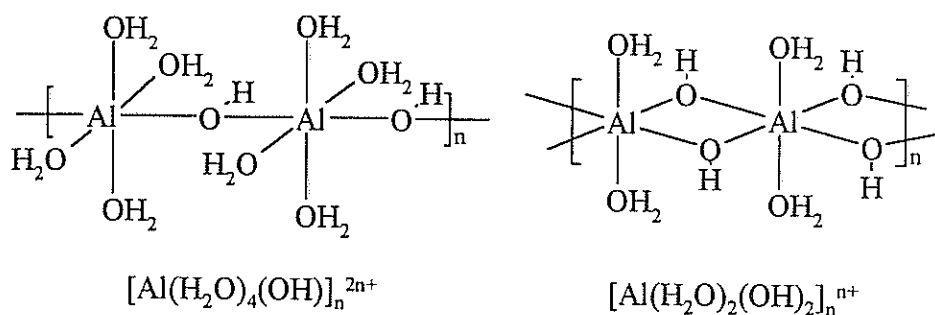
kation oksoniowy w roztworze wodnym występuje w postaci hydratowanej - w temperaturze 20°C jako  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O} \equiv \text{H}_9\text{O}_4^+$ .



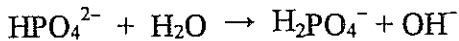
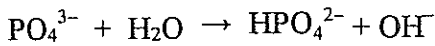
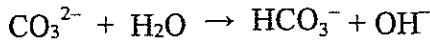
Zjawisko hydratacji jest ściśle związane z procesami hydrolizy soli. W reakcjach hydrolizy kationy o silnych właściwościach kwasowych, charakteryzujące się małym promieniem jonowym i dużym ładunkiem (np. w  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  itp.) powodują dodatkową polaryzację wiązania O–H w drobinach wody hydratacyjnej przez co osłabiają to wiązanie. Ułatwia to przeniesienie kationów wodorowych do drobin posiadających właściwości zasadowe, np. cząsteczek rozpuszczalnika. Proces ten prowadzi do utworzenia odpowiednich hydroksokationów:



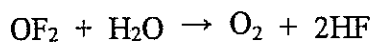
W wyniku zachodzących reakcji wzrasta stężenie kationów oksoniowych i obniża się pH roztworu. Hydroliza soli zawierających silnie kwasowe kationy zachodzi często poprzez tworzenie złożonych wielkocząsteczkowych polianionów, które wytrącają się z roztworu w postaci bezpostaciowego (amorficznego) osadu. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku wymienionych powyżej soli berylu i glinu. Prawdopodobnie agregacja prostych hydroksokationów następuje w wyniku utworzenia mostków wodorotlenkowych z jednoczesnym uwolnieniem drobin wody, co ilustruje poniższy schemat:



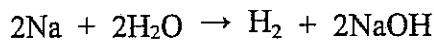
Obok hydrolizy kationowej często obserwuje się w wodzie występowanie reakcji hydrolizy uwarunkowanej właściwościami zasadowymi drobin - głównie anionów. Najczęściej przytaczanymi przykładami są reakcje jakie zachodzą w roztworach soli słabych kwasów, np.:



Wobec reagentów posiadających bardzo silne właściwości utleniające woda może ujawnić słabe właściwości redukujące. Przykładem może być powolna reakcja zachodząca w roztworze wodnym fluorku tlenu:



Znacznie łatwiej natomiast woda reaguje z reduktorami, czego dowodem są gwałtownie zachodzące reakcje z aktywnymi metalami takimi jak litowce czy wapniowce:



Wzajemne oddziaływanie naładowanych drobin w roztworze oraz oddziaływania z drobinami rozpuszczalnika istotnie wpływają na aktywność poszczególnych składników roztworu. Zgodnie z teorią Debye'a-Hückla wartości współczynników aktywności są zależne od *siły jonowej* roztworu. **Siła jonowa** jest miarą występujących w roztworze oddziaływań międzyjonowych a oblicza się ją za pomocą równania:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i q_i^2 [S_i] \quad (4.23)$$

gdzie  $q_i$  - ładunek jonów  $i$  o stężeniu molowym  $[S_i]$ .

Zaproponowano szereg półempirycznych relacji wiążących aktywność jonowych składników roztworu z siłą jonową. W rozcieńczonych roztworach wodnych ( $I \leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), w temperaturze pokojowej, przybliżona wartość współczynnika aktywności jonu jest określona równaniem sformułowanym przez graniczne prawo Debye'a-Hückla:

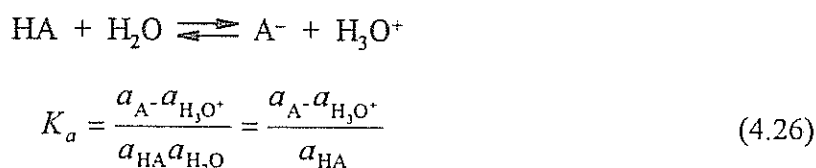
$$-\log \gamma_i = \frac{\frac{1}{2} q_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.24)$$

W roztworach bardziej rozcieńczonych ( $I \leq 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) wzór powyższy można uprościć do postaci:

$$-\log \gamma_i = \frac{1}{2} q_i^2 \sqrt{I} \quad (4.25)$$

### 4.1.3. Równowagi kwasowo - zasadowe

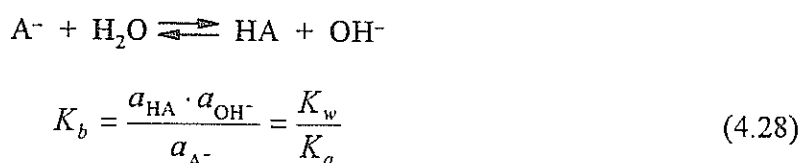
Właściwości chemiczne wody, a szczególnie wspomniana wcześniej zdolność do spełniania roli kwasu lub zasady, wywierają zasadniczy wpływ na przebieg reakcji zachodzących w środowisku wodnym. Jak wiadomo reakcja kwasowo - zasadowa wg definicji jednolitej polega na wymianie protonu lub prostego anionu pomiędzy dwiema sprzężonymi parami *kwas1-zasada1* i *zasada2-kwas2*. Jeżeli do roztworu wprowadzimy substancję o silnych właściwościach kwasowych wówczas woda będzie spełniała rolę zasady - najczęściej jako akceptor uwalnianych z kwasu protonów. Proces taki nazywany powszechnie dysocjacją kwasu można zapisać ogólnym równaniem:



W roztworze rozcieńczonym woda znajduje się praktycznie w stanie standardowym i dlatego aktywność  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  jest równa jedności. Kwas w reakcji dysocjacji przekształca się w zasadę  $\text{A}^-$ , natomiast woda w kwas  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Oprócz termodynamicznej stałej równowagi reakcji  $K_a$  definiuje się stałą stężeniową  $K_a^c$  i stałą Brönsteda  $K_a^B$  będącą kombinacją dwóch pierwszych:

$$K_a^c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad K_a^B = \frac{[\text{A}^-] \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[\text{HA}]} \quad (4.27)$$

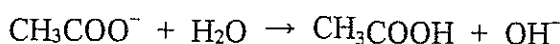
W wyniku rozważanego procesu dysocjacji stężenie jonów oksoniowych wzrasta, zaś stężenie jonów wodorotlenkowych maleje, tak aby została zachowana stała wartość iloczynu jonowego wody. Reakcją odwrotną do dysocjacji kwasu jest reakcja protonolizy, (przyłączenia protonu):



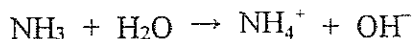
Jeśli znana jest stała dysocjacji kwasu i iloczyn jonowy wody to korzystając z równania (4.28) można łatwo obliczyć stałą równowagi  $K_b$  dla sprzężonej z tym kwasem zasady. Rozpatrzmy dla przykładu proces dysocjacji kwasu octowego:



oraz reakcję protonolizy (hydrolizy) octanu sodowego, który po rozpuszczeniu w wodzie ulega całkowitej dysocjacji na jony. Powstające aniony octanowe reagują z wodą zgodnie z równaniem:



Stała równowagi dla tej reakcji  $pK_b = pK_w - pK_a = 14,00 - 4,76 = 9,24$ . Właściwości kwasowe wody przejawiają się również w reakcjach z obojętnymi drobinami. Dzieje się tak na przykład w wodnym roztworze amoniaku, gdzie zachodzi następująca reakcja:



dla której stała równowagi  $K_b$  jest równa:

$$K_b^c = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad (4.29)$$

Obliczenie stężenia (aktywności) jonów oksoniowych w roztworach mocnych kwasów, tj. kwasów całkowicie zdysocjowanych ( $pK_a < -3$ ), nie nastęca większych trudności. Można wówczas założyć, że dla kwasu jednoprotowego stężenie jonów wodorowych jest równe całkowitemu stężeniu kwasu  $[\text{H}^+] = c_{ac}$ . Zakładając, że  $\gamma_{\text{H}} = 1$  otrzymujemy  $\text{pH} = -\log c_{ac}$ . Na przykład dla kwasu chlorowego(VII) o stężeniu  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  wartość  $\text{pH} \approx 2,0$ . Analogiczne rozumowanie dotyczy roztworów mocnych zasad. Wówczas  $[\text{OH}^-] = c_{bas}$  i  $\text{pOH} \approx -\log c_{bas}$ . Chcąc obliczyć pH należy się posłużyć wartością iloczynu jonowego wody:  $\text{pH} = pK_w - \text{pOH} = 14 + \log c_{bas}$ .

Równowaga dysocjacji w przypadku słabych kwasów jest znacznie przesunięta na lewo więc stężenie jonów oksoniowych jest znacznie mniejsze niż całkowite stężenie kwasu. Jeżeli przez  $c_{\text{HA}}$  oznaczymy całkowite stężenie dodanego do wody kwasu wówczas otrzymujemy zależność:

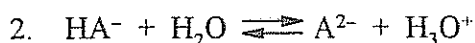
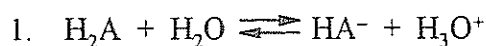
$$K_a^c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c_{\text{HA}} \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (4.30)$$

gdzie symbolem  $\alpha$  oznaczono **stopień dysocjacji** zdefiniowany jako stosunek liczby (stężenia) zdysocjowanych drobin kwasu do liczby (stężenia) wszystkich drobin kwasu wprowadzonych do roztworu. Zależność ta pokazuje, że im większe jest stężenie danego kwasu, tym jego stopień dysocjacji jest mniejszy. Zaś w roztworach bardzo rozcieńczonych nawet słabsze kwasy będą prawie całkowicie zdysocjowane. Gdy stopień dysocjacji jest bardzo mały ( $\alpha < 0,001$ ), wówczas można przyjąć, że  $1 - \alpha^2 \approx 1$  co prowadzi do znacznego uproszczenia równania (4.30):

$$K_a^c = c_{\text{HA}} \alpha^2 \quad \text{i} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a^c}{c_{\text{HA}}}} \quad (4.31)$$

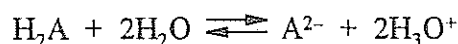
Zachowanie się kwasów i zasad wieloprotonowych jest dużo trudniejsze do opisanie. Sytuację komplikuje złożenie dwóch i więcej równowag występujących pomiędzy różnymi drobinami, które powstają w kolejnych etapach reakcji dysocjacji bądź protolizy.

Rozpatrzmy taką równowagę na przykładzie kwasów dwuprotonowych. Dwustopniową dysocjację kwasu  $\text{H}_2\text{A}$  określają dwie kolejne stałe dysocjacji:



$$K_{a,1} = \frac{a_{\text{HA}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{A}}} \quad K_{a,2} = \frac{a_{\text{A}^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}^-}} \quad (4.32)$$

i stała dysocjacji całkowitej



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{A}}} = K_{a,1} \cdot K_{a,2} \quad (4.33)$$

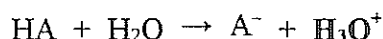
W miarę dokładne obliczenie stężenia jonów oksoniowych, w ogólnym przypadku, wymaga rozwiązania równania trzeciego stopnia. Obliczenia znacznie się upraszczają, jeżeli kolejne stałe dysocjacji są niewielkie (słabe kwasy), lub gdy różnią się one istotnie. Wówczas można traktować kwas dwuprotonowy jako jednoprotonowy o stałej dysocjacji  $K_{a,1}$  lub  $K_{a,2}$  zależnie od zakresu pH. Taka sytuacja występuje w przypadku większości kwasów wieloprotonowych. Wystarczy porównać kolejne stałe dysocjacji dla kilku wybranych:

$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{p}K_1 = 2,15$	$\text{p}K_2 = 7,21$	$\text{p}K_3 = 12,34$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{p}K_1 = 2,25$	$\text{p}K_2 = 6,76$	$\text{p}K_3 = 11,60$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{p}K_1 = 6,36$	$\text{p}K_2 = 10,33$	
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{p}K_1 = 6,99$	$\text{p}K_2 = 12,92$	

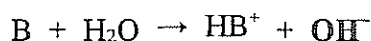
Ale już dla kwasu siarkowego, fiałowego, szczawiowego dwufosforowego(V), czy innych kwasów polifosforowych, takie uproszczenie będzie błędne:

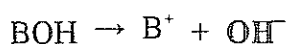
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{p}K_1 = -3$	$\text{p}K_2 = 1,99$		
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$\text{p}K_1 = 2,95$	$\text{p}K_2 = 5,41$		
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{p}K_1 = 1,27$	$\text{p}K_2 = 4,28$		
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{p}K_1 = 0,8$	$\text{p}K_2 = 2,2$	$\text{p}K_3 = 6,7$	$\text{p}K_4 = 9,4$

Jak wiadomo kwasy i zasady w postaci roztworów wodnych mogą ze sobą reagować. Są to reakcje egzotermiczne, niekiedy zachodzące z wydzielaniem dużej ilości ciepła. Jeżeli w roztworze 1 znajduje się kwas HA, zdolny do oddawania protonów:



a w roztworze 2 zasada B należąca do innej pary kwas-zasada, zdolna do wiązania protonów lub oddawania anionów wodorotlenkowych:





wówczas po zmieszaniu roztworów zajdzie reakcja zobojętniania pomiędzy sprzężoną parą kwas-zasada:



W wyniku reakcji zobojętniania, po dodaniu równoważnych ilości moli kwasu i zasady, otrzymany roztwór będzie miał odczyn zależny od mocy oraz stężenia powstającego kwasu  $\text{HB}^+$  i zasady  $\text{A}^-$ .

#### 4.1.3.1. Roztwory buforowe

Roztwór wodny zawierający sprzężony kwas i zasadę, których stężenia są dostatecznie duże, nazywamy *roztworem buforowym*. Układ taki ma zdolność do utrzymywania pH roztworu na określonym poziomie, nieznacznie zmieniającym się pod wpływem dodatku innego kwasu lub zasady. Cechy mieszaniny buforowej wykazywać więc będą:

- a) roztwory utworzone z kwasów i ich soli, np.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ , kwas octowy  $\text{CH}_3\text{COOH} +$  octan sodowy  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , roztwór amoniaku i chlorku amonowego,
- b) roztwory soli wieloprotonowych kwasów, np.  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sole kwasu cytrynowego.

Równowagę pomiędzy sprzężonym kwasem i zasadą określa stała dysocjacji kwasu:

$$K_a^B = \frac{[\text{A}^-] \cdot \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[\text{HA}]} \quad (4.34)$$

W przypadku mieszaniny buforowej, sporządzonej przez zmieszanie roztworu słabego kwasu  $\text{Ac}$  (np.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i roztworu zawierającego sprzężoną z nim zasadę  $\text{Bas}$  (np.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  w postaci soli  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), można z dobrym przybliżeniem przyjąć, że stężenia niezdisocjowanego kwasu  $[\text{HA}] = c_{\text{Ac}}$  oraz  $[\text{A}^-] = c_{\text{Bas}}$ . Po podstawieniu do wzoru (4.34) otrzymujemy:

$$\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_a^B \frac{c_{\text{Ac}}}{c_{\text{Bas}}} \quad (4.35)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^B - \log c_{\text{Ac}} + \log c_{\text{Bas}}$$

To uproszczone równanie doskonale opisuje właściwości roztworu buforowego pod warunkiem, że pH nie jest zbyt bliskie 0 lub 14.

Zdolność do buforowania mieszaniny buforowej opisuje się za pomocą tzw. **pojemności buforowej**, określającej ilość dodanego mocnego kwasu (zasady), która spowoduje zmianę pH buforu o 1 jednostkę (w przeliczeniu na jednostkę objętości).



$$\beta = \frac{\Delta C}{\Delta pH} \quad (4.36)$$

Pojemność buforowa jest zależna przede wszystkim od stopnia rozcieńczenia buforu i od stosunku  $c_{Ac}/c_{Bas}$ . Dla typowych mieszanin ( $pH$  w granicach 3 - 11) można ją oszacować wzorem:

$$\beta = 2,3 \frac{(c_{Ac} + c_{Bas})K_a[H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \quad (4.37)$$

Szczególnym przypadkiem są roztwory buforowe sporządzone z równych (molowo) ilości kwasu i zasady. Wówczas  $c_{Ac} = c_{Bas}$  i w konsekwencji  $pH \approx pK_a$ . Pojemność buforowa takiej mieszaniny jest największa i wynosi w przybliżeniu  $1,15 \cdot c_{Ac}$ .

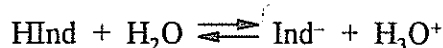
#### 4.1.3.2. Metody pomiaru pH roztworów

Pomiar aktywności (stężenia) jonów oksoniowych jest realizowany najczęściej dwiema metodami:

- poprzez wykorzystanie odpowiednio dobranych wskaźników, takich jak np. oranż metylowy, błękit bromotymolowy czy fenoloftaleina,
- pomiar siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw czułych na stężenie jonów oksoniowych.

Substancje stosowane jako wskaźniki (indykatory) charakteryzują się zmianą zabarwienia przy zmianie stężenia jonów oksoniowych. Na przykład błękit bromotymolowy w roztworach o pH mniejszym niż 6 wykazuje barwę żółtą, w roztworach o pH większym od 7,6 - barwę niebieską, a w przedziale wartości pH od 6 do 7,6 - barwę zieloną powstałą z wymieszania formy żółtej i niebieskiej. Stosowane są również wskaźniki jednobarwne, jak np. fenoloftaleina, która poniżej pH 8 jest bezbarwna, zaś powyżej pH 10 ma zabarwienie wiśniowe.

Wskaźniki można uważać za słabe kwasy HInd, pod wpływem wody ulegające reakcji dysocjacji, której odpowiada określona stała równowagi  $K_a$ .



$$K_a = \frac{a_{Ind^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{HInd}} \quad (4.38)$$

Stosunek aktywności, a więc i stężeń  $[Ind^-]/[HInd]$  jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia (aktywności) jonów oksoniowych w roztworze. Jeżeli drobinę HInd i  $Ind^-$  mają różne zabarwienie, to kolor roztworu zależy od barwy drobin będących w nadmiarze. Poniżej zamieszczono zestawienie wybranych wskaźników z podaniem zakresu pH zmiany zabarwienia oraz barwy dwóch form:

wskaznik	zakres pH zmiany barwy	$pK_{\text{Ind}}$	barwy skrajne
błękit tymolowy	1,2 - 2,8	1,7	czerwona - żółta
błękit bromofenolowy	2,8 - 4,6	4,0	żółta - niebieska
oranż metylowy	3,1 - 4,4	3,7	czerwono-pomarańczowa - żółta
czerwień metylowa	4,2 - 6,3	5,1	czerwona - żółta
lakmus	5,0 - 8,0	-	czerwona - niebieska
błękit bromotymolowy	6,0 - 7,6	7,0	żółta - niebieska
fenoloftaleina	8,3 - 10,0	9,6	bezbarwna - karminowa
żółcień alizarynowa	10,0 - 12,0	-	żółta - fioletowa

Stosuje się rozmaite sposoby określania pH przy użyciu wskaźników. Orientacyjny, bardzo przybliżony sposób polega na wykorzystaniu pasków bibuły nasyconych roztworami jednego wskaźnika lub mieszaniny wskaźników (papierki uniwersalne), które po zwilżeniu badanym roztworem zmieniają barwę. Dokładniejszy sposób określenia pH polega na kolorymetrycznym porównaniu barwy wskaźnika w badanym roztworze z zabarwieniem wskaźnika w innym roztworze (najczęściej buforowym) o znanym pH.

Czasami stosuje się pomiar spektrofotometryczny, a więc z wykorzystaniem promieniowania monochromatycznego. Podstawą spektrofotometrii jest prawo Lamberta-Beera, które wiąże absorbancję  $A$  roztworu ze stężeniami (nie zaś aktywnościami) obecnych substancji. Pierwotne natężenie  $I_0$  promieniowania monochromatycznego o długości fali  $\lambda$  maleje do  $I$  po przejściu przez warstwę roztworu o grubości  $\delta$  proporcjonalnie do stężenia  $[S]$  i współczynnika absorpcji substancji  $\epsilon_\lambda$ .

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \delta \sum_i \epsilon_i(\lambda)[S] \quad (4.39)$$

Jeżeli  $\text{HInd}$  i  $\text{Ind}^-$  są jedynymi substancjami, które absorbują promieniowanie o użytej długości fali to na podstawie pomiaru można dość dokładnie określić stosunek stężeń  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  a w konsekwencji pH.

Pomiar pH za pomocą pehametru polega na określeniu siły elektromotorycznej  $E$  ogniwa zbudowanego z dwóch półogniw (elektrod), z których jedno jest elektrodą wskaźnikową o potencjale zależnym od aktywności jonów wodorowych, a drugie - elektrodą odniesienia o stałym potencjale. Najczęściej jako elektrodę odniesienia stosuje się półogniwo kalomelowe lub chlorosrebrówce. Najwygodniejszą elektrodą wskaźnikową jest elektroda szklana. Czasami bywają jednak stosowane elektrody wodorowe, chinhydrone i antymonowe.

W celu określenia pH roztworu porównuje się siłę elektromotoryczną  $E_x$  ogniwa w badanym roztworze z siłą elektromotoryczną  $E_{\text{wzorzec}}$  analogicznego ogniwa zawierającego bufor wzorcowy:

$$pH_x = pH_{\text{wzorzec}} + \frac{F}{RT \ln 10} (E_{\text{wzorzec}} - E_x) \quad (4.40)$$

gdzie:  $R$  - stała gazowa,  $F$  - stała Faradaya,  $T$  - temperatura [K].

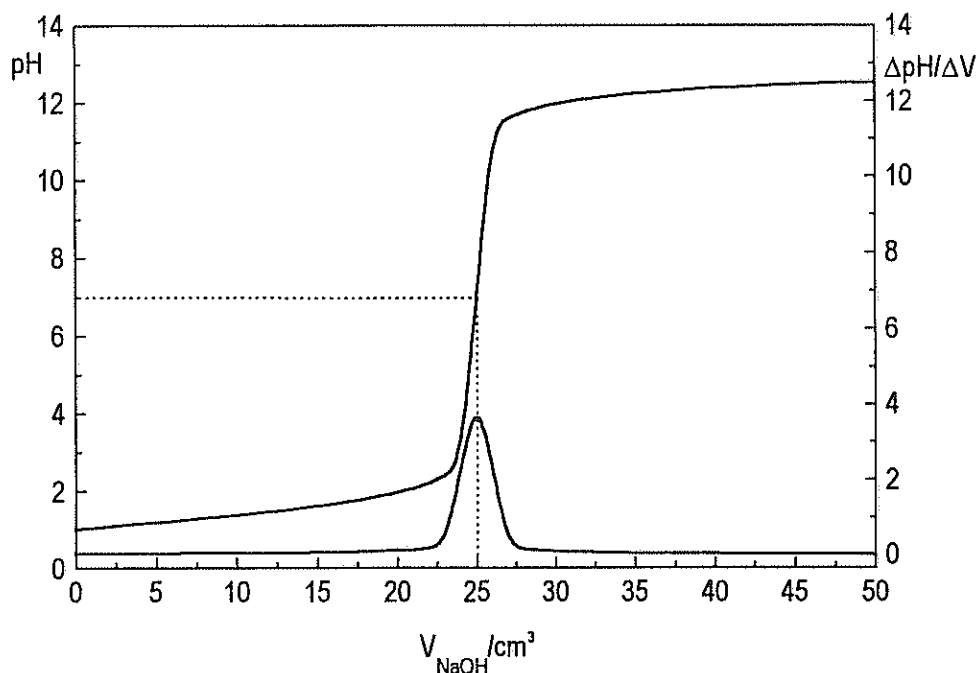
Ponieważ wartość  $pH_{\text{wzorzec}}$  została ustalona przez konwencję międzynarodową, opartą na pewnych ściśle określonych założeniach, otrzymana wartość  $pH$  nieznanego roztworu odpowiada tym samym założeniom. Precyzja pomiaru zależy więc od prawidłowego wycechowania przyrządu na dwa roztwory buforowe, obejmujące zakres mierzonych wartości  $pH$ .

#### 4.1.3.3. Reakcje zobojętniania w roztworach wodnych

Stężenia jonów  $H_3O^+$  oraz  $OH^-$  obserwowane w roztworach kwasów oraz zasad są zgodnie z równaniami (4.26) i (4.28) zależne przede wszystkim od dwóch wielkości – stężenia rozpuszczonego kwasu  $C_{HA}$  (zasady  $C_B$ ) oraz stałych równowagi reakcji kwasowo-zasadowej z wodą ( $K_a$ ,  $K_b$ ) i w mniejszym stopniu od siły jonowej roztworu. W rozcieńczonych roztworach mocnych kwasów i mocnych zasad, dla których stopień dysocjacji jest bliski 1 można z zupełnie dobrym przybliżeniem przyjąć, że  $[H_3O^+] \approx C_{HA}$  i odpowiednio  $[OH^-] \approx C_B$ . Czyli

$$pH = -\log C_{HA} \quad \text{i} \quad pOH = -\log C_B \quad (4.41)$$

Dodawanie do roztworu mocnego kwasu roztworu mocnej zasady (i odwrotnie) powoduje, że zachodzi reakcja zobojętniania  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$  prowadząca do stopniowej zmiany  $pH$ . Na rysunku 4.2 przedstawiono przebieg zmian  $pH$  w funkcji objętości dodanej zasady na przykładzie roztworu mocnego kwasu  $HCl_{(aq)}$  o stężeniu 0,1M w ilości 25 cm<sup>3</sup>, do którego dodawano porcjami 0,1m roztwór NaOH. Wartości  $pH$  mierzono potencjometrycznie stosując elektrodę szklaną. Zaprezentowana na rysunku zależność nosi nazwę krzywej miareczkowania. Roztwór wyjściowy kwasu wykazuje  $pH \approx 1$ . Na krzywej można zaobserwować charakterystyczny gwałtowny wzrost  $pH$  roztworu w pobliżu punktu przegięcia krzywej dla  $V_{NaOH} = 25\text{cm}^3$ . Punkt ten odpowiada wprowadzeniu stechiometrycznej ilości zasady a więc całkowitemu zobojętnieniu kwasu i nazywa się punktem równoważnikowym miareczkowania. Powstały w wyniku reakcji obojętny roztwór soli (NaCl) ma  $pH = pOH = 7$ , które jest równe  $pH$  czystej wody. Wprowadzanie nadmiaru zasady powoduje gwałtowny wzrost stężenia jonów  $OH^-$  i odpowiedni wzrost  $pH$  a po dodaniu dalszych porcji asymptotyczny wzrost do  $pH \approx 13$ , która to wartość wynika z wartości  $pH$  użytej zasady. Przebieg krzywej miareczkowania mocnej zasady za pomocą mocnego kwasem będzie identyczny jeśli zamiast wartości  $pH$  na osi rzędnych umieścimy wartości  $pOH$  (pamiętając o związku  $pH + pOH = pK_w$ ).

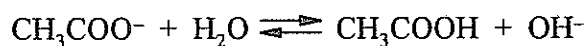


Rys. 4.2. Krzywa miareczkowania 25cm<sup>3</sup> 0,1M kwasu solnego za pomocą 0,1M roztworu NaOH.

Dla roztworów słabych kwasów i słabych zasad gdzie stopień dysocjacji  $\alpha$  jest określony w przybliżeniu równaniem (4.31)  $pH$  początkowe na krzywej miareczkowania można oszacować korzystając z zależności:

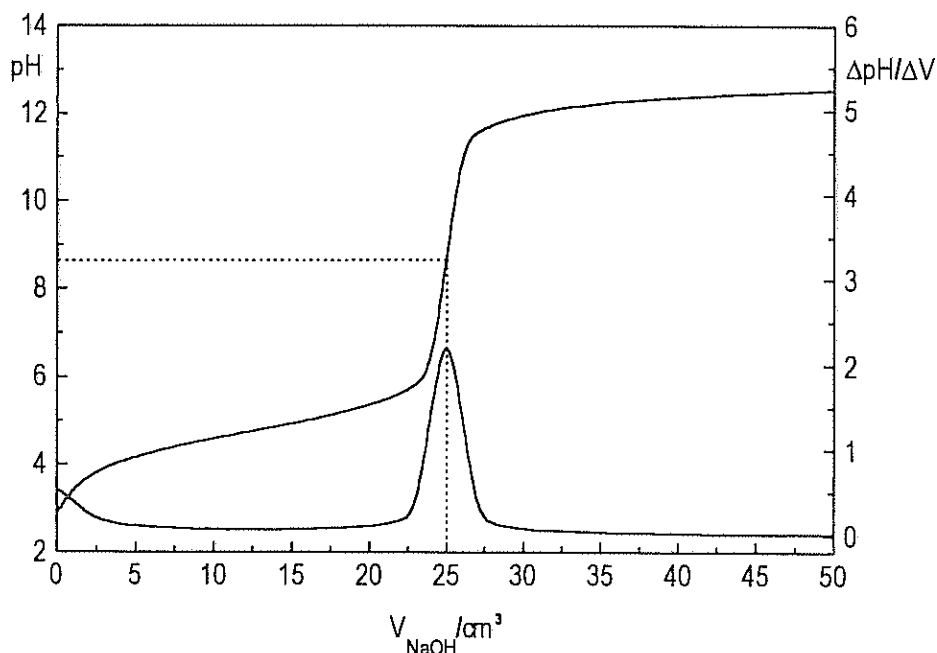
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_{HA}) \quad \text{i} \quad pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_B) \quad (4.42)$$

Należy jednak pamiętać aby przedstawione powyżej wzory stosować z dużą ostrożnością i tylko do szacunkowych obliczeń. Na rysunku 4.3 przedstawiono przebieg zmian  $pH$  w funkcji objętości dodanej zasady na przykładzie roztworu słabego kwasu jakim jest kwas octowy  $CH_3COOH_{(aq)}$  ( $pK_a = 4,76$ ) o stężeniu 0,1M użytego w ilości 25 cm<sup>3</sup>, do którego dodawano porcjami 0,1M roztwór NaOH. W tym przypadku po dodaniu stechiometrycznej ilości zasady (25 cm<sup>3</sup>) obserwowana wartość  $pH$  punktu równoważnikowego znacznie przekracza wartość 7, charakterystyczną dla roztworów obojętnych. Wynika to z faktu, że skład roztworu w tym punkcie odpowiada roztworowi octanu sodowego  $CH_3COONa_{(aq)}$  i o  $pH$  roztworu decyduje obecność zasadowych drobin  $CH_3COO^-$  pozostających w równowadze z kwasem:



Roztwór będzie więc w punkcie równoważnikowym wykazywał  $pH$  równe:

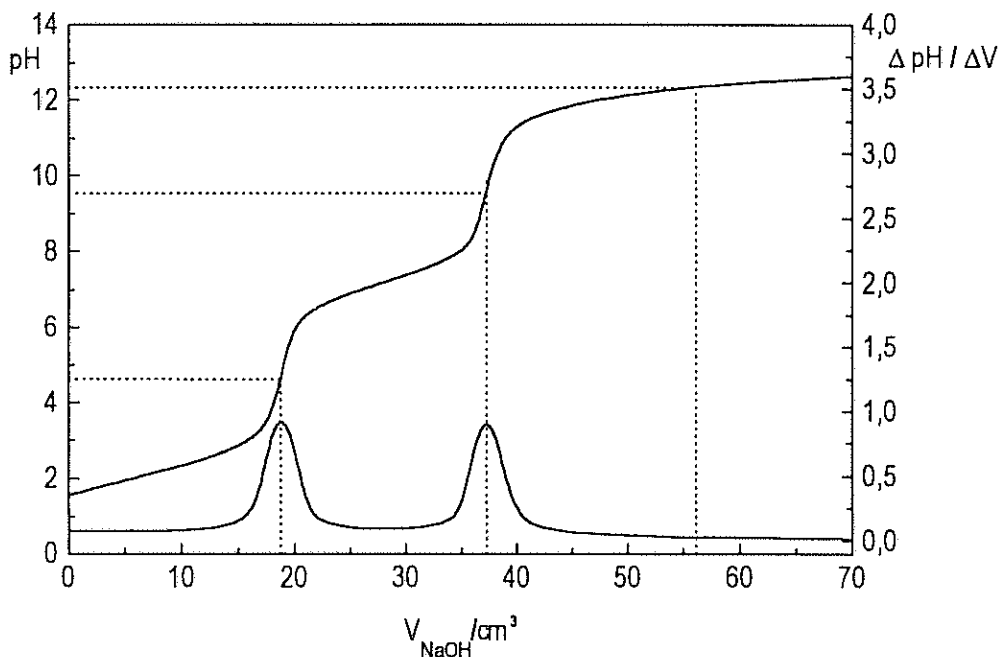
$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \quad (4.43)$$



Rys. 4.3. Krzywa miareczkowania  $25\text{cm}^3$   $0,1\text{M}$  kwasu octowego za pomocą  $0,1\text{M}$  roztworu  $\text{NaOH}$ .

Dodanie zasady w ilości mniejszej od stechiometrycznej (np. w ilości ok.  $10\text{cm}^3$ ) prowadzi do powstania roztworów częściowo zobojętnionych (rys. 4.3), których skład odpowiada mieszaninie soli ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) i kwasu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a więc mieszaninie buforowej (bufor octanowy). Przebieg zmienności krzywej w tym obszarze ilustruje zachowanie się  $pH$  roztworu buforowego pod wpływem dodawania zasady. Niewielkie nachylenie krzywej wskazuje na właściwości buforowe takiej mieszaniny. W pobliżu punktu równoważnikowego nachylenie krzywej gwałtownie wzrasta, co wyraźnie widać na wykresie pochodnej  $\Delta pH/\Delta V$  (krzywa poniżej).

Dla ilustracji zmian  $pH$  podczas miareczkowania zasadą kwasów wieloprotonowych na rysunku 4.4 przedstawiono krzywą miareczkowania kwasu ortofosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (aq). Kolejne punkty przegięcia na krzywej i odpowiednie maksima na wykresie pochodnej  $\Delta pH/\Delta V$  związane są z kolejnymi stałymi dysocjacji kwasu. Ze względu na dużą różnicę wartości stałych  $pK_1$ ,  $pK_2$  i  $pK_3$  zobojętnianie kwasu ma wyraźnie etapowy przebieg. Pierwszy punkt równoważnikowy ( $V_{\text{NaOH}} = 18,75\text{cm}^3$ ) odpowiada tworzeniu  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , a następny  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  przy  $V_{\text{NaOH}} = 37,5\text{cm}^3$ . Ostatni etap reakcji zobojętniania  $\text{H}_3\text{PO}_4$  prowadzący do utworzenia roztworu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ze względu na dużą wartość  $pK_3 = 12,34$  (bardzo silne właściwości zasadowe anionu  $\text{PO}_4^-$ ) nie zachodzi i nie jest widoczny na krzywej miareczkowania ani na wykresie pochodnej.

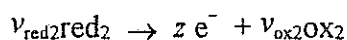
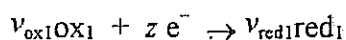


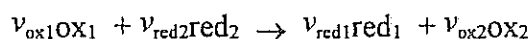
Rys. 4.4. Krzywa miareczkowania 25cm<sup>3</sup> 0,15M kwasu ortofosforowego za pomocą 0,2M roztworu NaOH.

Reakcje zobojętniania zachodzące w roztworach wodnych służą bardzo często do oznaczania ilości substancji o charakterze kwasowym i zasadowym. Metody te opierają się na przebiegu krzywej miareczkowania i polegają ogólnie na wyznaczeniu objętości kwasu o znanym stężeniu niezbędnej do zobojętnienia roztworu zasady o nieznanym stężeniu i odwrotnie. Produktem reakcji jest wówczas, oprócz wody, odpowiednia sól. Miareczkowe oznaczanie kwasów i zasad zwane jest alkacymetrią i dzieli się na alkalimetrię (oznaczanie kwasów za pomocą zasad) i acydymetrię (oznaczanie zasad za pomocą kwasów).

#### 4.1.4. Równowagi utleniania-redukcji

Reakcje utleniania-redukcji polegają na wymianie ładunku - elektronów między dwiema sprzężonymi parami red<sub>1</sub>-ox<sub>1</sub> i red<sub>2</sub>-ox<sub>2</sub>. Reakcje takie można porównać z reakcjami kwasowo-zasadowymi omawianymi wcześniej, z tą jednak różnicą, że w reakcjach kwasowo-zasadowych sprzężone pary ac<sub>1</sub>-bas<sub>1</sub> i ac<sub>2</sub>-bas<sub>2</sub> wymieniają między sobą ładunek w postaci protonów lub prostych anionów. Etapy reakcji red-ox można prześledzić analizując tzw. reakcje półkowe, czyli inaczej przekształcenia w obszarze sprzężonych reagentów red-ox:





gdzie  $z$  oznacza liczbę elektronów wymienianą między formą zredukowaną a formą utlenioną a  $\nu_i$  współczynniki stechiometryczne w reakcji.

Postać zredukowana (red) powstaje przez przyłączenie elektronów, postać utleniona (ox) - przez oddanie elektronów.

Dla każdej reakcji półkowej red-ox można zbudować odpowiednią elektrodę (półogniwo), na której będą zachodziły procesy utleniania i redukcji. Na przykład dla reakcji  $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}^0$  będzie to blaszka cynowa zanurzona w roztworze soli cyny(II)- ( $\text{SnCl}_2$ ), a dla reakcji  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$  można się posłużyć drutem platynowym, który będzie zanurzony w roztworze zawierającym mieszaninę soli:  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeCl}_2$ . Platyna jest metalem szlachetnym i w tym przypadku pozostanie w sensie chemicznym inerta natomiast spełni doskonale rolę przewodnika elektrycznego przenoszącego elektrony niezbędne do zachodzenia reakcji red-ox. Tak zbudowaną elektrodę przedstawia się za pomocą schematu określającego skład i właściwości kolejnych elementów składowych rozdzielonych pionową kreską oznaczającą granicę faz. Dla przytoczonych powyżej przykładów schemat będzie wyglądał następująco:  $\text{Sn(s)}|\text{SnCl}_2(\text{aq})|$  oraz  $\text{Pt(s)}|\text{FeCl}_3;\text{FeCl}_2(\text{aq})|$ . W zależności od powinowactwa reagentów red-ox do elektronów, między elektrodą a roztworem ustali się pewna, niemierzalna różnica potencjałów, której wartość można zmierzyć jedynie względem drugiego półogniwa (elektrody odniesienia). Aby pomiar był możliwy należy wyrównać potencjały elektryczne roztworów łącząc je za pomocą klucza elektrolitycznego, który pozwala na przenoszenie jonów (nośników ładunku) nie dopuszczając do mieszania się roztworów. W ten sposób mierząc różnicę potencjałów pomiędzy metalami dwóch elektrod można wyznaczyć (względny) potencjał reakcji redox czyli **potencjał reakcji ogniwa  $E_{ro}$** , którego wartość jest określona wzorem Nernsta:

$$E_{ro} = E_{ro}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}1}^{\nu_{\text{red}1}} \cdot a_{\text{ox}2}^{\nu_{\text{ox}2}}}{a_{\text{ox}1}^{\nu_{\text{ox}1}} \cdot a_{\text{red}2}^{\nu_{\text{red}2}}} \quad (4.44)$$

gdzie  $z$  - liczba ładunków wymienianych w reakcji

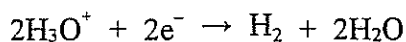
$F$  - stała Faradaya wynosząca 96494 C/mol

$E_{ro}^0$  - standardowy potencjał reakcji ogniwa (dla  $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$ )

Po podstawieniu stałych i zamianie logarytmów naturalnych na dziesiętne wzór Nernsta dla temperatury 25°C przyjmie następującą postać:

$$E_{ro} [\text{V}] = E_{ro}^0 - \frac{0,0591}{z} \log \frac{a_{\text{red}1}^{\nu_{\text{red}1}} \cdot a_{\text{ox}2}^{\nu_{\text{ox}2}}}{a_{\text{ox}1}^{\nu_{\text{ox}1}} \cdot a_{\text{red}2}^{\nu_{\text{red}2}}} \quad (4.45)$$

Aby móc porównać potencjały red-ox dla rozmaitych reakcji elektrodowych przyjęto umownie stosować reakcję zachodzącą na standardowej elektrodzie wodorowej jako reakcję odniesienia (o potencjale równym zero). W reakcji tej solwatowany kation oksoniowy (w stanie standardowym  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}=1$ ) redukuje się do gazowego wodoru (w stanie standardowym  $a_{\text{H}_2}=1$ ):



Standardową elektrodę (półogniwo) wodorowe wykonuje się z platyny pokrytej czernią platynową, zanurzonej w roztworze kwasu o aktywności jonów wodorowych  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  i omywanej gazowym wodorem pod ciśnieniem 1 bar. Odnosząc potencjał reakcji elektrodowej względem elektrody wodorowej definiuje się **potencjał reakcji elektrodowej** (reakcji red-ox):

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}^{v_{red}}}{a_{ox}^{v_{ox}}} \quad (4.46)$$

gdzie  $E^0$  - **standardowy potencjał reakcji elektrodowej**.

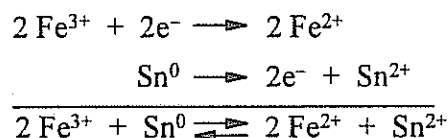
Potencjał reakcji ogniwa red-ox ma ścisły związek z omawianym wcześniej potencjałem termodynamicznym a dokładniej ze zmianą entalpii swobodnej  $\Delta G$  reakcji utleniania i redukcji zachodzącej w ogniwie:

$$E_{ro} = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta G^\ominus + RT \ln K}{zF} = -\frac{\Delta G^\ominus}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln K = E_{ro}^0 - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (4.47)$$

Zależność przedstawiona w równaniu (4.47) pozwala na przewidywanie kierunku reakcji red-ox w oparciu o znajomość standardowych potencjałów reakcji elektrodowych. Reakcja red-ox będzie zachodzić, jeżeli pomiędzy reagującymi układami istnieje różnica potencjałów, która w trakcie reakcji będzie malała i w stanie równowagi osiągnie wartość zerową czyli potencjały dwóch reakcji półokwowych będą identyczne. Inaczej mówiąc reakcja red-ox zachodzi w kierunku prowadzącym do wyrównania potencjałów elektrodowych. Z równania (4.47) wynika, że wówczas

$$E_{ro}^0 - \frac{RT}{zF} \ln K = 0 \quad \ln K = E_{ro}^0 \frac{zF}{RT} \quad (4.48)$$

Reakcje red-ox prowadzi się oczywiście często bez budowania ogniwa, w najprostszym przypadku przez zmieszanie w roztworze substancji o właściwościach utleniających z reduktorem. Stałą równowagi wyznacza się korzystając z wartości potencjałów standardowych. Aby reakcja:





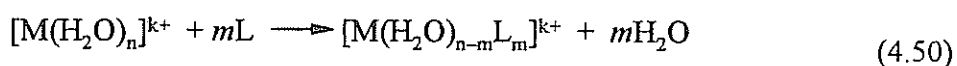
zachodziła w kierunku od lewej strony na prawo, to potencjał układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  musi być wyższy od potencjału  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ . Zgodnie z relacją Nernsta (równanie (4.44)) w czasie reakcji potencjał  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  będzie malał dzięki wzrostowi stężenia formy zredukowanej  $\text{Fe}^{2+}$  i zmniejszaniu się stężenia formy utlenionej  $\text{Fe}^{3+}$ , zaś potencjał układu  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$  będzie wzrastał. Tylko przy takim kierunku reakcji różnica potencjałów obu układów będzie malała. Ostatecznie różnica potencjałów osiągnie wartość zerową a iloraz stężeń substratów i produktów (przy założeniu, że współczynniki aktywności będą równe 1 i  $a_{\text{Sn}} = 1$ ) będzie w stanie równowagi określony przez relację:

$$\ln \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{2F}{RT} (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0) \quad (4.49)$$

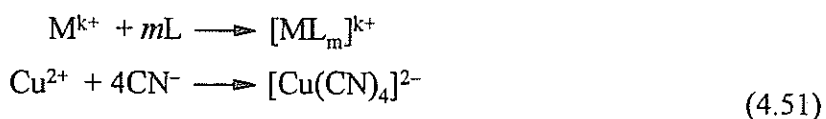
#### 4.1.5. Równowagi kompleksowania

Pod pojęciem związku kompleksowego rozumie się zwykle związek o mniej lub bardziej złożonym składzie chemicznym, utworzony w wyniku przyłączenia do centrum koordynacji pewnej liczby drobin naładowanych bądź obojętnych elektrycznie zwanych ligandami. Obserwuje się tworzenie trwałych kompleksów zarówno jedno- jak i wielordzeniowych.

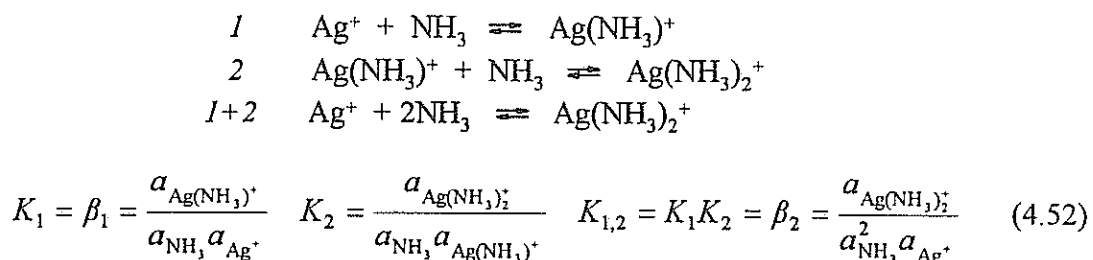
Reakcje kompleksowania polegają na przyłączeniu lub wymianie ligandów w sferze koordynacyjnej centrum koordynacji. W przypadku reakcji zachodzących w roztworach wodnych, kompleksowanie sprowadza się do wymiany drobin wody w hydratowanych kationach (akwakompleksach) na drobiny ligandów. Na przykład dla elektrycznie obojętnego ligandu L:



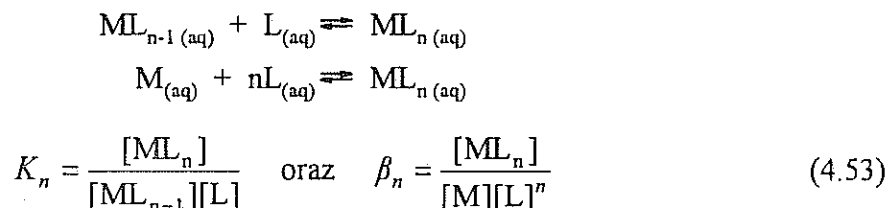
Pomijając wzór akwakompleksu reakcję kompleksowania można przedstawić równaniem:



Reakcje tworzenia kompleksów przebiegają zwykle wieloetapowo, podobnie jak to ma miejsce przy reakcjach dysocjacji kwasów wieloprotonowych. Z każdym etapem reakcji jest związana odpowiednia stała równowagi reakcji. Dla przykładu powstawanie aminakompleksu srebra jest reakcją dwustopniową



a stałe równowagi wynoszą :  $pK_1 = -3,24$ ,  $pK_2 = -3,81$ . Często wartość pierwszej stałej ( $K_1$ ), związanej z etapem wiązania pierwszego ligandu, jest największa. Stałe  $\beta_1$  i  $\beta_2$  odpowiadające stałym równowagi dla reakcji powstawania kompleksów z akwojonów metalu i ligandów zwane są **stałymi trwałości** kompleksu. Odpowiednie stałe trwałości dla amminokompleksów srebra wynoszą  $\log\beta_1 = 3,24$  i  $\log\beta_2 = 7,05$ . Przyjmując, że aktywności drobin w roztworze są równe 1, powyższe równania oraz stałe równowagi można zapisać w uproszczonej postaci ogólnej:



Wówczas łatwo wykazać, że:  $K_n = \beta_n/\beta_{n-1}$  oraz  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$

Wieloetapowość reakcji kompleksowania powoduje, że w roztworach wodnych mamy prawie zawsze równowagową mieszaninę kompleksów o różnej liczbie skoordynowanych ligandów. Stosunki ilościowe pomiędzy poszczególnymi formami są oczywiście zależne od stężenia czynnika kompleksującego i metalu. Aby obliczyć stężenia poszczególnych kompleksów znając stałe trwałości  $\beta_n$  można skorzystać z równania bilansowego na stężenie całkowite jonów metalu i cząsteczek ligandu. Stężenie całkowite metalu wynosi:

$$M_t = [\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n] = \sum_0^n \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n \quad (4.54)$$

Podobnie, stężenie całkowite ligandu dane jest zależnością:

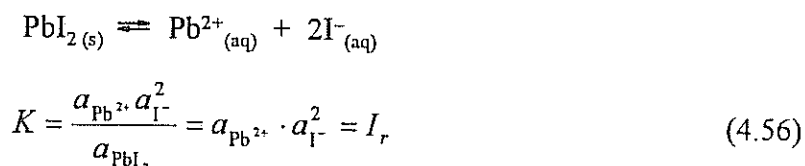
$$L_t = [\text{L}] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_n] = [\text{L}] + \sum_1^n \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n \quad (4.55)$$

Dla bardzo nielicznej grupy jonów metali, z których najważniejsze są  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ , równowaga między uwodnionym jodem metalu, ligandem i kompleksem ze względów kinetycznych ustala się bardzo powoli (po wielu godzinach a nawet dniach), niezależnie od termodynamicznej trwałości kompleksu. Kompleksy takie nazywane są biernymi. Większość kompleksów tworzy się jednak w czasie potrzebnym na zmieszanie dwóch roztworów, a równowaga osiągnana jest po upływie ułamków sekund.

#### 4.1.6. Równowaga roztwór - sól trudno rozpuszczalna

Spośród równowag heterofazowych, jakie mogą się ustalać z udziałem wodnego roztworu substancji, do najważniejszych należą równowagi pomiędzy osadem trudno rozpuszczalnej soli a

roztworem nasyconym. Stan równowagi między fazą stałą a fazą ciekłą dla przykładowego związku  $\text{PbI}_2$  możemy opisać za pomocą stałej równowagi  $I_r$  zwanej iloczynem rozpuszczalności:



Jest to iloczyn aktywności jonów obecnych w roztworze trudno rozpuszczalnej substancji. Będąca w równowadze z roztworem czysta faza stała znajduje się w swoim stanie standardowym, stąd w wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności jej aktywność  $a_{\text{PbI}_2} = 1$  i jest pominięta.

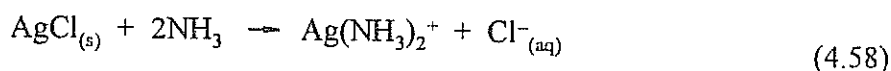
Ogólnie, dla związku o składzie stechiometrycznym  $\text{A}_m\text{B}_n$  wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności przyjmuje postać:

$$I_{\text{A}_m\text{B}_n} = a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n = [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \quad (4.57)$$

Jeżeli współczynniki aktywności są stałe i równe w przybliżeniu 1, co ma miejsce w roztworach rozcieńczonych, w równaniu (4.57) aktywności można z powodzeniem zastąpić stężeniami.

Warunkiem wytrącenia się osadu trudno rozpuszczalnej substancji z roztworu jest przekroczenie iloczynu rozpuszczalności. Oznacza to, że iloczyn utworzony ze stężeń molowych jonów (iloczyn jonowy), musi być równy lub większy od iloczynu rozpuszczalności. Wprowadzenie do roztworu nadmiaru jednego rodzaju jonów trudno rozpuszczalnej soli powoduje w większości wypadków obniżenie stężenia przeciwjonów, co jest często wykorzystywane celem ilościowego usunięcia jonów z roztworu. Niezależnie jednak od wartości  $I_r$  oraz stosowanego nadmiaru odczynników, w roztworze nad osadem pozostanie zawsze określone, równowagowe stężenie jonów tworzących osad.

Z drugiej strony, wprowadzenie do roztworu czynników silnie kompleksujących kationy tworzące trudno rozpuszczalną sól często powoduje na tyle duże obniżenie stężenia kationów w roztworze (w wyniku tworzenia związku kompleksowego), że wcześniej wytrącony osad może ulec rozpuszczeniu. Przykładem niech będzie roztwarzanie osadu chlorku srebra ( $I_r = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ) pod wpływem kompleksotwórczego działania amoniaku:



Znając iloczyn rozpuszczalności  $I_r$  można obliczyć rozpuszczalność  $S$  związku. Dla soli o składzie  $\text{A}_m\text{B}_n$  otrzymujemy:

$$S(\text{A}_m\text{B}_n) = \sqrt[m+n]{\frac{I_r}{m^m \cdot n^n}} \quad (4.59)$$

Rozpuszczalność danej soli zależy od temperatury oraz od obecności w roztworze innych substancji. Dla większości związków rozpuszczalność w wodzie rośnie w miarę wzrostu temperatury, ale znanych jest szereg wyjątków od tej reguły.

Łatwo rozpuszczalne sole, przy odpowiednio wysokich stężeniach, również tworzą roztwory nasycone, pozostające w równowadze z fazą stałą. Jednak do opisu tych układów nie stosuje się iloczynu rozpuszczalności ze względu na dużą siłę jonową takich roztworów, co powoduje, że współczynniki aktywności znacznie odbiegają od jedności. Operuje się wówczas rozpuszczalnością oraz wykresami fazowymi. Szczegółowe omówienie tych zagadnień zostanie dokonane w następnych ćwiczeniach.

## 4.2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.2.1. Wodne roztwory elektrolitów

#### 4.2.1.1. Jony w roztworze

Biorąc po kilka kropli roztworów odpowiednich związków chemicznych wykonać reakcje zgodnie z podanym poniżej schematem. Reakcje przeprowadzić przy użyciu płytek do reakcji kroplowych.

badany związek	reakcje z wybranymi odczynnikami		
	0,1M NaOH	0,1M AgNO <sub>3</sub>	0,1M BaCl <sub>2</sub>
FeCl <sub>3</sub>			
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			
CuCl <sub>2</sub>			
CuSO <sub>4</sub>			
CdCl <sub>2</sub>			
CdSO <sub>4</sub>			

Zanotować wyniki doświadczeń. Napisać cząsteczkowe i jonowe równania zachodzących reakcji. Sformułować wnioski z przeprowadzonych doświadczeń.

#### 4.2.1.2. Elektrolity i nieelektrolity

Wodne roztwory elektrolitów zawierają jony dodatnie i ujemne zdolne do niezależnego przemieszczania się wewnątrz fazy ciekłej i mają zdolność do przenoszenia ładunku elektrycznego.

Przewodność elektrolityczna roztworu jest możliwa tylko wtedy, gdy znajdują się w nim cząstki naładowane. Im większa jest liczba ładunków, tym większa jest przewodność; mierząc przewodność uzyskuje się informacje o względnym stężeniu ładunków w roztworze. Przed przystąpieniem do pomiarów należy zapoznać się z instrukcją obsługi konduktometru. Pomiary przewodności wykonuje się w wysokiej zlewce o pojemności  $50\text{cm}^3$ , sporządzając roztwory według wskazówek asystenta prowadzącego zajęcia. W opisie kolejnych doświadczeń, w nawiasach, podano ilości substancji przypadające na  $50\text{cm}^3$  roztworu oraz stężenia roztworów wziętych do rozcieńczenia.

Zmierzyć przewodność:

- wody destylowanej i wody wodociągowej, oraz wodnych roztworów następujących substancji:
- sacharoza,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , (0,5g),
- mocznik,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , (0,5g),
- kwasy solny,  $\text{HCl}$ , (5 kropli, 2M),
- wodorotlenek sodu,  $\text{NaOH}$ , (5 kropli, 2M),
- chlorek sodu,  $\text{NaCl}$ , (0,5g).

Wyjaśnić przyczynę różnicy przewodności badanych substancji. Napisać odpowiednie reakcje dysocjacji. Na jakie dwie grupy można podzielić badane substancje?

#### 4.2.1.3. Elektrolity mocne i słabe w reakcjach zobojętnienia

Zmierzyć przewodność podanych poniżej roztworów:

- 0,1M  $\text{NaCl}$ ; 0,1M  $\text{KCl}$ ; 0,10M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 0,10M  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; 0,10M  $\text{HCl}$  i 0,10M  $\text{NaOH}$ , a następnie roztworów otrzymanych przez zmieszanie:
- $25\text{cm}^3$  0,1M  $\text{NaCl}$  z  $25\text{cm}^3$  0,1M  $\text{KCl}$ ,
- $25\text{cm}^3$  0,10M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  z  $25\text{cm}^3$  0,10M  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,
- $25\text{cm}^3$  0,10M  $\text{HCl}$  z  $25\text{cm}^3$  0,10M  $\text{NaOH}$ .

(do odmierzania roztworów użyć cylindrów miarowych o pojemności  $25\div 50\text{cm}^3$ )

Na jakie dwie grupy można podzielić wyjściowe elektrolity? W jakich przypadkach przewodność zmierzona po zmieszaniu roztworów jest podobna do przewodności wyjściowych roztworów, a w jakich przypadkach znacznie się różni i dlaczego? Napisać jonowo równania reakcji zachodzące w badanych układach.

#### 4.2.1.4. Wpływ stężenia słabego elektrolitu na stopień dysocjacji

Zmierzyć, przy użyciu pehametru (przed przystąpieniem do pomiarów zapoznać się z instrukcją obsługi przyrządu), wartości pH roztworów słabego elektrolitu:

- a) 0,10M CH<sub>3</sub>COOH,
- b) 0,01M CH<sub>3</sub>COOH,
- c) 0,001M CH<sub>3</sub>COOH.

Roztwór 0,01M CH<sub>3</sub>COOH sporządzić z roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,10M w następujący sposób: za pomocą pipety pobrać (przy pomocy gumowej gruszki) 5cm<sup>3</sup> roztworu kwasu i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50cm<sup>3</sup> (należy przy tym pamiętać, że pipety są kalibrowane „na wylew”, co oznacza, że nie należy nigdy wydmuchiwać resztek roztworu z końcówki pipety), roztwór dopełnić wodą destylowaną do kreski znajdującej się na szyjce kolby i wymieszać. Podobnie postępować przy sporządzaniu roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,001M, dziesięciokrotnie rozcieńczając przygotowany wcześniej roztwór o stężeniu 0,01M.

Na podstawie uzyskanych wartości pH obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego w badanych roztworach. Obliczyć wartości pH kwasu solnego o identycznych stężeniach. Otrzymane wyniki zestawić w tabeli:

stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]	CH <sub>3</sub> COOH		HCl
	zmierzona wartość pH	obliczony stopień dysocjacji α	obliczona wartość pH
0,10			
0,01			
0,001			

Porównać zmierzone wartości pH roztworów kwasu octowego z obliczonymi dla kwasu solnego o identycznych stężeniach. Jaki jest wpływ stężenia słabego elektrolitu, jakim jest kwas octowy, na stopień dysocjacji?

#### 4.2.2. Hydroliza soli

##### 4.2.2.1. Badanie hydrolizy wybranych soli

W ośmiu próbkach przygotować po około 1cm<sup>3</sup> roztworów następujących soli:

- a) AlCl<sub>3</sub>, b) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, c) NH<sub>4</sub>Cl, d) CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, e) CH<sub>3</sub>COONa, f) wodoroftalan potasu,
- g) NaHCO<sub>3</sub>, h) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. W dziewiątej próbce umieścić około 1cm<sup>3</sup> buforu fosforanowego o pH = 7,0 jako próbkę porównawczą. Roztwory AlCl<sub>3</sub> i Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sporządzić przez rozpuszczenie niewielkiej ilości stałej soli w wodzie destylowanej. W pozostałych przypadkach używać roztworów będących w wyposażeniu pracowni.

Do każdej próbówki dodać po 2 krople roztworu błękitu bromotymolowego jako wskaźnika pH i zaobserwować zabarwienie roztworów. Wiedząc, że wskaźnik ten poniżej  $\text{pH} = 6$  jest zabarwiony na żółto, a powyżej  $\text{pH} = 7,6$  – na niebiesko, określić odczyn każdej z ośmiu soli w stosunku do próbki porównawczej.

Napisać reakcje hydrolizy badanych soli. Jaki odczyn powinny wykazywać te sole? Wnioski porównać z wynikami uzyskanymi w doświadczeniu. Wyjaśnić różnice w wynikach doświadczeń zaobserwowane dla:

- a) dwóch badanych wodorosoli – wodoroftalanu potasu i wodorowęglanu sodu,
- b) roztworów  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Dlaczego odczyn roztworu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  jest obojętny, mimo że sól ta ulega procesowi hydrolizy?

#### 4.2.2.2. Hydroliza ortofosforanów(V) sodu

Do trzech próbówek wlać po około  $1\text{cm}^3$  następujących roztworów: a)  $0,1\text{M Na}_3\text{PO}_4$ , b)  $0,1\text{M Na}_2\text{HPO}_4$ , c)  $0,1\text{M NaH}_2\text{PO}_4$ . Do każdej próbówki dodać po 2 krople błękitu bromotymolowego jako wskaźnika. Zaobserwować zabarwienie roztworów. Określić odczyn każdego roztworu.

Napisać równania reakcji hydrolizy badanych ortofosforanów(V) sodu. W oparciu o te równania oraz porównanie wartości stałych dysocjacji kwasu ortofosforowego(V) wyjaśnić wyniki doświadczeń.

#### 4.2.2.3. Wpływ temperatury i stężenia na hydrolizę

- a) do dwóch próbówek pobrać po 10 kropli roztworu azotanu(V) bizmutu(III) –  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  o stężeniu  $0,3\text{M}$ . Odczyn tego roztworu jest mocno kwaśny, ponieważ w celu zapobieżenia hydrolizie dodaje się kwasu azotowego(V). Do pierwszej próbówki dodawać stopniowo około  $10\text{cm}^3$  wody destylowanej, a do drugiej – około  $5\text{cm}^3$ . Zawartość próbówek wymieszać. Zaobserwować wytrącanie osadu azotanu bizmutylu –  $\text{BiONO}_3$  w jednej z próbówek. Próbówkę, w której nie zaszły zmiany ogrzewać kilka minut na łaźni wodnej. Zaobserwować powstawanie osadu  $\text{BiONO}_3$ . Proces hydrolizy można cofnąć przez dodanie mocnego kwasu, np.  $2\text{M HNO}_3$ .
- b) w próbówce umieścić 10 kropli roztworu  $\text{FeCl}_3$  o stężeniu  $1\text{M}$  oraz 30 kropli roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu  $1\text{M}$ . Zaobserwować zmianę zabarwienia roztworu spowodowaną powstawaniem słabo zdysocjowanego, dobrze rozpuszczalnego octanu żelaza(III) –  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . Zawartość próbówki ogrzewać kilka minut na łaźni wodnej. Obserwować powstawanie barwnego osadu zasadowej soli o wzorze

$\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Proces hydrolizy można odwrócić przez dodanie mocnego kwasu, np. 2M HCl.

- c) w próbówce umieścić 20 kropli roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu 1M oraz 5 kropli roztworu fenoloftaleiny jako wskaźnika. Zanotować zabarwienie roztworu. Próbówkę ogrzewać kilka minut na łaźni wodnej. Zaobserwować jak zmienia się zabarwienie roztworu po ogrzaniu, a następnie po ochłodzeniu próbówki.

Napisać równania reakcji hydrolizy zachodzących w przeprowadzonych doświadczeniach. Jaki wpływ na proces hydrolizy ma stężenie soli? Jaki wpływ na proces hydrolizy ma temperatura?

### 4.2.3. Roztwory buforowe

#### 4.2.3.1. Badanie właściwości roztworów buforowych

- a) do dwóch próbek – *a* i *b* – wlać po około  $2\text{cm}^3$  buforu mrówczanowego o  $\text{pH} = 3,3$  (zawierającego kwas mrówkowy –  $\text{HCOOH}$  – i mrówczan sodu –  $\text{HCOONa}$  – o stężeniach 0,1 M), a do następnych dwóch – *c* i *d* – po około  $2\text{cm}^3$  wody destylowanej. Do każdej próbówki dodać po 2 krople roztworu oranżu metylowego jako wskaźnika. Zanotować barwę otrzymanych roztworów i porównać z zakresem  $\text{pH}$  zmiany barwy wskaźnika (3,1÷4,4). Do próbek *a* i *c* dodawać kroplami kwasu solnego o stężeniu 1M, a do próbek *b* i *d* roztworu NaOH o stężeniu 1M aż do uzyskania zmiany zabarwienia badanych roztworów. Zanotować liczbę dodanych kropli HCl i NaOH. Porównać wyniki doświadczeń w próbkach *a* i *c* oraz *b* i *d*. Jaki wpływ na zmianę  $\text{pH}$  badanych roztworów, podczas dodawania kwasu solnego lub roztworu wodorotlenku sodu, ma obecność buforu mrówczanowego?
- b) analogiczne doświadczenie przeprowadzić z zastosowaniem buforu fosforanowego o  $\text{pH} = 7,0$  (zawierającego dwuwodorofosforan(V) potasu –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – o stężeniu 0,12M i jednowodorofosforan(V) sodu –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – o stężeniu 0,08M). Jako wskaźnika użyć roztworu błękitu bromotymolowego (zakres  $\text{pH}$  zmiany barwy wskaźnika wynosi 6,0÷7,6). Jaki wpływ na zmianę  $\text{pH}$  badanych roztworów, podczas dodawania kwasu solnego lub roztworu wodorotlenku sodu, ma obecność buforu fosforanowego?

#### 4.2.3.2. Wpływ rozcieńczenia na $\text{pH}$ buforu

Zmierzyć przy użyciu pehametru  $\text{pH}$  roztworów uzyskanych w wyniku rozcieńczenia wodą buforu mrówczanowego o  $\text{pH} = 3,3$ . W tym celu do czterech zlewek o pojemności  $25\text{cm}^3$  wlać



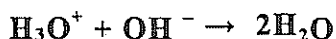
następujące ilości roztworu buforowego i wody, odmierzone za pomocą cylindra miarowego lub pipetki:

nr zlewki	objętość buforu [cm <sup>3</sup> ]	objętość wody [cm <sup>3</sup> ]	pH roztworu
1	10	10	
2	5	15	
3	2	18	
4	0,5	19,5	

Jak wpływa rozcieńczanie roztworu buforowego na wartość pH? Obliczyć jakie zmiany pH byłyby obserwowane w powyższym doświadczeniu, gdyby zamiast buforu mrówczanowego użyć do rozcieńczania kwasu solnego o stężeniu 0,1M.

#### 4.2.4. Wyznaczanie krzywych miareczkowania

Reakcje zobojętniania zachodzące w roztworach wodnych:



wykorzystuje się do ilościowego oznaczania zawartości stężenia kwasów lub zasad. Oznaczenie polega na pomiarze objętości kwasu o znanym stężeniu (tzw. roztworu mianowanego) zużytego do zobojętnienia znanej objętości zasady o nieznanym stężeniu i odwrotnie. Ogólnie taką metodę nazywa się *alkacymetrią*. Alkacymetria obejmuje *alkalimetrię* – oznaczanie zawartości kwasu za pomocą mianowanego roztworu zasady – oraz *acydymetrię* – oznaczanie zawartości zasad za pomocą mianowanego roztworu kwasu. Oznaczenie wykonuje się przy użyciu biurety – naczynia miarowego służącego do dokładnego dozowania roztworów mianowanych (tzw. *miareczkowania*), z której roztwór mianowany dodaje się do kolby stożkowej (zlewki) z badanym roztworem. Przebieg miareczkowania kontroluje się za pomocą pehametru lub wskaźnika dodanego do roztworu miareczkowanego wyznaczając punkt końcowy, który odpowiada dodaniu stechiometrycznej ilości substancji miareczkującej (tzw. titranta). Korzystając z faktu, że w punkcie końcowym miareczkowania liczba moli jonów oksoniowych musi być równa liczbie moli jonów wodorotlenkowych:

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$$

czyli inaczej:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot V_{kw} = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{zas}$$

oblicza się szukane stężenie molowe jonów oksoniowych (a następnie kwasu) – przy oznaczeniu alkalimetrycznym lub stężenie molowe zasady – przy oznaczaniu acydymetrycznym. Ponieważ do miareczkowania pobiera się tylko część roztworu badanego (na ogół 0,1 całkowitej objętości) na podstawie otrzymanych wyników oblicza się następnie całkowitą zawartość kwasu bądź zasady.

Charakterystyczny dla krzywych miareczkowania jest skok wartości pH w pobliżu punktu zobojętnienia. Punkt końcowy przy miareczkowaniu mocnych kwasów mocnymi zasadami, lub mocnych zasad mocnymi kwasami, leży przy pH = 7. Natomiast przy miareczkowaniu słabych kwasów mocnymi zasadami – przy pH > 7, a przy miareczkowaniu słabych zasad mocnymi kwasami przy pH < 7, co jest spowodowane zjawiskiem hydrolizy powstających w tych przypadkach soli słabych kwasów i mocnych zasad lub mocnych kwasów i słabych zasad. Fakt ten należy brać pod uwagę przy doborze odpowiedniego wskaźnika, w obecności którego wykonuje się miareczkowanie. Wskaźnik ten powinien zmieniać barwę w zakresie pH, w którym spodziewany jest punkt końcowy miareczkowania.

#### 4.2.4.1. Oznaczanie zawartości NaOH metodą acydymetryczną

Oznaczyć w gramach zawartość NaOH w roztworze otrzymanym od asystenta poprzez miareczkowanie kwasem solnym o znanym stężeniu wobec błękitu bromotymolowego jako wskaźnika. Badany roztwór znajduje się w kolbie miarowej o pojemności 250cm<sup>3</sup>. Typowy zestaw naczyń szklanych używanych w analizie miareczkowej składa się z biurety, pipety, kolby miarowej, kolb stożkowych, zlewki i lejka do napełniania biurety.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Zawartość kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski, dodając pod koniec wodę kroplami tak, aby dolny poziom menisku pokrył się z kreską.
2. Wymieszać dokładnie roztwór wielokrotnie przechylając zatkaną korkiem kolbę dnem do góry.
3. Przepłukać trzykrotnie wewnętrzną powierzchnię pipety o pojemności 25cm<sup>3</sup> pobierając po około 5cm<sup>3</sup> roztworu z kolby za pomocą gumowej gruszki. Popłuczyny odrzucić.
4. Przepłukaną pipetą pobrać za pomocą gruszki dokładnie 25cm<sup>3</sup> roztworu z kolby i przenieść do kolby stożkowej. Pobrać w ten sposób jeszcze dwie próbki badanego roztworu.
5. Do każdej kolby stożkowej dodać po 3÷4 krople roztworu błękitu bromotymolowego.
6. Przepłukać trzykrotnie biuretę niewielką ilością mianowanego roztworu kwasu solnego (po około 5cm<sup>3</sup>), wlewając HCl przez mały lejek. Popłuczyny odrzucić.

- Napełnić biuretę mianowanym roztworem kwasu solnego powyżej kreski oznaczającej  $0,0\text{cm}^3$ . Usunąć lejek, a następnie wypuścić nadmiar kwasu do małej zlewki, zwracając uwagę aby poniżej kranu biurety nie było banieczek powietrza. Dolny poziom menisku powinien pokrywać się z kreską.
- Miareczkować roztwór NaOH w kolbie stożkowej mianowanym roztworem HCl do zmiany zabarwienia z niebieskiej na zieloną. Miareczkowanie powtórzyć dla pozostałych dwóch próbek. Przyjąć do obliczeń średni wynik z trzech oznaczeń. Rozrzut wyników nie powinien być większy niż  $0,1\text{cm}^3$ .
- Po zakończeniu ćwiczenia umyć sprzęt, wykonać niezbędne obliczenia i wyniki przedstawić do zaliczenia.

Przykład obliczeń:

Na zmiareczkowanie  $25\text{cm}^3$  roztworu, pobranego z kolby o pojemności  $250\text{cm}^3$  zawierającego  $m$  gramów NaOH, zużyto  $26,23\text{cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $0,1000\text{M}$ . Stężenie NaOH w badanym roztworze obliczamy ze wzoru:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1000 \cdot 26,23}{25} = 0,1049\text{M}$$

Znając z powyższego wzoru stężenie molowe NaOH ( $C_{\text{NaOH}} = 0,1049\text{M}$ ) oraz masę molową wodorotlenku sodu ( $M_{\text{NaOH}} = 40\text{ g/mol}$ ) i objętość roztworu w kolbie ( $250\text{cm}^3$ ) można łatwo obliczyć zawartość NaOH w gramach:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{250 \cdot 40 \cdot 0,1049}{1000} = 1,049\text{ g}$$

#### 4.2.4.2. Wyznaczenie krzywej miareczkowania kwasu solnego

Miareczkowanie jednoprotonowych kwasów prowadzi do uzyskania jednego punktu końcowego miareczkowania; jednego skoku wartości pH roztworu w pobliżu punktu zubożenia. W doświadczeniu należy wyznaczyć krzywą miareczkowania kwasu solnego za pomocą roztworu wodorotlenku sodu, tzn. zbadać zależność pH roztworu miareczkowanego od objętości dodanej zasady.

Wykonanie ćwiczenia:

- Wykalibrować elektrodę zespoloną zgodnie z instrukcją znajdującą się na stanowisku pracy.
- Przygotować czystą i suchą zlewkę o pojemności  $100\div 150\text{cm}^3$ . Do zlewki wlać z butelki około  $50\text{cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $0,10\text{M}$ .
- Przepłukać trzykrotnie kwasem solnym wewnętrzną powierzchnię pipety o pojemności  $25\text{cm}^3$  pobierając w tym celu po około  $5\text{cm}^3$  roztworu ze zlewki. Popłuczyny odrzucić.

4. Przygotować czystą i suchą zlewkę reakcyjną o pojemności 250cm<sup>3</sup>. Do tej zlewki pobrać (za pomocą wcześniej przygotowanej pipety) 25cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 0,10M (ze zlewki o pojemności 100÷150cm<sup>3</sup>).
5. Przepłukać trzykrotnie biuretę niewielką ilością (po około 5cm<sup>3</sup>) mianowanego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,10M, wlewając NaOH przez mały lejek. Popłuczyny odrzucić.
6. Napełnić biuretę mianowanym roztworem NaOH powyżej kreski oznaczającej 0cm<sup>3</sup>. Usunąć lejek, a następnie wypuścić nadmiar zasady do małej zlewki, zwracając uwagę aby poniżej kranu biurety nie było banieczek powietrza. Dolny poziom menisku powinien pokrywać się z kreską.
7. Do zlewki reakcyjnej z kwasem solnym włożyć ostrożnie po ściance element magnetyczny i ustawić zlewkę na mieszadle magnetycznym. Umieścić w zlewce elektrodę zespoloną. Jeżeli łącznik elektrolityczny nie jest całkowicie zanurzony w roztworze, do zlewki dodać wody destylowanej. Ustawić biuretę nad zlewką. Włączyć ostrożnie mieszadło magnetyczne stopniowo zwiększając jego obroty, uważając jednocześnie czy element mieszający nie obija się o elektrodę pomiarową; ewentualnie zmienić położenie elektrody w zlewce.
8. Zanotować pH roztworu w zlewce reakcyjnej. Z biurety dodawać do zlewki po 1cm<sup>3</sup> roztworu NaOH. Po ustaleniu wskazań pehametru notować za każdym razem pH i odczytaną z biurety objętość dodanego roztworu. Gdy zmiany pH roztworu zaczną wzrastać, co nastąpi po dodaniu około 20cm<sup>3</sup> roztworu NaOH, zmniejszać stopniowo porcje dodawanego roztworu, nawet do 1÷2 kropli. Porównując odczyty z pehametru obserwować gwałtowny wzrost pH w pobliżu punktu końcowego. Po przekroczeniu punktu końcowego kontynuować miareczkowanie, zwiększając stopniowo objętość porcji dodawanego roztworu zasady. Miareczkowanie zakończyć gdy pH roztworu reakcyjnego osiągnie wartość 11. Po zakończeniu doświadczenia wyłączyć mieszadło magnetyczne i natychmiast wyjąć elektrodę ze zlewki, ponieważ w silnie alkalicznym roztworze szklana membrana może ulec uszkodzeniu. Elektrodę dokładnie opłukać wodą destylowaną z tryskawki i zanurzyć do roztworu, w którym jest przechowywana. Umyć naczynia szklane.
9. Narysować na papierze milimetrowym wykres zależności pH roztworu miareczkowanego od objętości dodanej zasady oraz jej pochodną –  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  w funkcji objętości dodanej zasady. Z wykresów odczytać wartość pH dla punktu końcowego, któremu odpowiada największa wartość pochodnej oraz odpowiadającą temu punktowi objętość dodanej zasady. Na tej podstawie obliczyć liczbę moli kwasu w roztworze wziętym do miareczkowania.

#### 4.2.4.3. Wyznaczenie krzywej miareczkowania kwasu octowego

Wyznaczyć krzywą miareczkowania roztworu kwasu octowego –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – o stężeniu 0,10M za pomocą roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu 0,01M. Ćwiczenie wykonać zgodnie z opisem podanym przy wyznaczaniu krzywej miareczkowania kwasu solnego, pamiętając o tym, że przy miareczkowaniu słabego kwasu octowego mocną zasadą ( $\text{NaOH}$ ) punkt końcowy będzie obserwowany przy  $\text{pH} > 7$ . Należy więc obserwować zmiany  $\text{pH}$  roztworu miareczkowanego i dostosowywać odpowiednio porcje dodawanego roztworu  $\text{NaOH}$ . Po zakończeniu doświadczenia narysować krzywą miareczkowania kwasu octowego oraz jej pochodną –  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  w funkcji objętości dodanej zasady. Z wykresów odczytać wartość  $\text{pH}$  dla punktu końcowego oraz odpowiadającą temu punktowi objętość dodanej zasady

#### 4.2.4.4. Wyznaczenie krzywej miareczkowania $\text{H}_3\text{PO}_4$

Miareczkowanie wieloprotonowych kwasów prowadzi albo do uzyskania jednego punktu końcowego miareczkowania, odpowiadającego odmiareczkowaniu wszystkich protonów, albo umożliwia uzyskanie kolejnych punktów odpowiadających poszczególnym protonom lub ich grupom. Pierwszy przypadek ma miejsce wtedy, gdy kolejne stałe dysocjacji różnią się między sobą niewiele. Przypadek drugi występuje wtedy, gdy różnice między poszczególnymi stałymi dysocjacji są znaczne. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku kwasu ortofosforowego(V);  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$  ( $\text{p}K_1 = 2,2$ ;  $\text{p}K_2 = 7,2$ ;  $\text{p}K_3 = 12,3$ ). Na krzywej miareczkowania tego kwasu uzyskuje się dwa skoki wartości  $\text{pH}$ , odpowiadające dwóm pierwszym stałym dysocjacji. Trzeciego skoku nie obserwuje się ze względu na bardzo małą wartość stałej dysocjacji  $K_3$ . W doświadczeniu należy wyznaczyć krzywą miareczkowania kwasu ortofosforowego(V) o stężeniu 0,15M za pomocą roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu 0,20M poprzez zbadanie zależności  $\text{pH}$  roztworu od objętości dodanej zasady.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Wykalibrować elektrodę zespoloną zgodnie z instrukcją znajdującą się na stanowisku pracy.
2. Przygotować czystą i suchą zlewkę o pojemności 100÷150 $\text{cm}^3$ . Do zlewki wlać z butelki około 50 $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu 0,15M.
3. Przepłukać trzykrotnie roztworem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wewnętrzną powierzchnię pipety o pojemności 25 $\text{cm}^3$  pobierając w tym celu po około 5 $\text{cm}^3$  roztworu ze zlewki. Popłuczyny odrzucić.
4. Przygotować czystą i suchą zlewkę reakcyjną o pojemności 250 $\text{cm}^3$ . Do tej zlewki pobrać (za pomocą wcześniej przygotowanej pipety) 25 $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu 0,15M (ze zlewki o pojemności 100÷150 $\text{cm}^3$ ).

5. Przepłukać trzykrotnie biuretę niewielką ilością mianowanego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,20M (po około 5cm<sup>3</sup>), wlewając NaOH przez mały lejek. Popłuczyny odrzucić.
6. Napełnić biuretę mianowanym roztworem NaOH powyżej kreski oznaczającej 0cm<sup>3</sup>. Usunąć lejek, a następnie wypuścić nadmiar zasady do małej zlewki. Dolny poziom menisku powinien pokrywać się z kreską.
7. Do zlewki reakcyjnej z kwasem solnym włożyć ostrożnie po ściance element magnetyczny i ustawić zlewkę na mieszadle magnetycznym. Umieścić w zlewce elektrodę zespoloną. Jeżeli łącznik elektrolityczny nie jest całkowicie zanurzony w roztworze, do zlewki dodać wody destylowanej. Ustawić nad zlewką biuretę. Włączyć ostrożnie mieszadło magnetyczne stopniowo zwiększając jego obroty, uważając jednocześnie czy element mieszający nie obija się o elektrodę pomiarową; ewentualnie zmienić położenie elektrody w zlewce.
8. Zanotować pH roztworu w zlewce. Z biurety dodawać do zlewki po 1cm<sup>3</sup> roztworu NaOH. Po ustaleniu wskazań pehametru notować za każdym razem pH i odczytaną z biurety objętość dodanego roztworu. Z chwilą zwiększania się przyrostów pH zmniejszyć dodawane porcje zasady do 0,5÷0,05cm<sup>3</sup>. Miareczkowanie zakończyć gdy pH roztworu reakcyjnego osiągnie wartość 12,5. Po zakończeniu doświadczenia wyłączyć mieszadło magnetyczne i natychmiast wyjąć elektrodę ze zlewki reakcyjnej, ponieważ w silnie alkalicznym roztworze szklana membrana może ulec uszkodzeniu. Elektrodę dokładnie opłukać ją wodą destylowaną z tryskawki i zanurzyć do roztworu, w którym jest przechowywana. Umyć naczynia szklane.
9. Narysować na papierze milimetrym krzywą miareczkowania kwasu oraz jej pochodną –  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  w funkcji objętości dodanej zasady. Z wykresów odczytać wartości pH dla punktów końcowych miareczkowania oraz odpowiadające temu punktowi objętości dodanej zasady. Porównać krzywe miareczkowania kwasu solnego, octowego i ortofosforowego(V). Wyniki przedstawić do zaliczenia.

#### 4.2.5. Reakcje kompleksowania

##### 4.2.5.1. Otrzymywanie wybranych związków kompleksowych

###### a) otrzymywanie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

W próbówce umieścić 5 kropli roztworu 0,3M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i 2 krople roztworu 2M NaOH obserwując wytrącanie niebieskiego, galaretowatego osadu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Następnie do próbówki wkraplać stopniowo roztwór 2M  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aż do całkowitego rozpuszczenia osadu (około 10 kropli). Zaobserwować powstawanie chabrowego kationu kompleksowego tetraaminamiedzi(II) –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . W warunkach

doświadczenia, tzn. zastosowanych stężeniach reagentów, w roztworze występuje również kation triaminamiedzi(II) –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ; jego stężenie jest rzędu  $10^{-4}\text{M}$  (istnienie w roztworze kompleksów z mniejszą liczbą skoordynowanych ligandów praktycznie można pominąć – ich stężenie jest mniejsze od  $10^{-7}\text{M}$ ). Otrzymany roztwór podzielić na dwie części i zachować do kolejnych doświadczeń.

b) otrzymywanie  $[\text{BiI}_4]^-$ ,  $[\text{BiI}_5]^{2-}$ ,  $[\text{BiI}_6]^{3-}$

W próbkówce umieścić 1 kroplę roztworu  $0,3\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$  i stopniowo dodawać roztworu  $0,3\text{M KI}$  (około 15 kropli). Zaobserwować początkowo wytrącanie brunatnego osadu  $\text{BiI}_3$ , rozpuszczalnego w nadmiarze roztworu  $\text{KI}$ . Roztwór zabarwia się na żółto-pomarańczowy kolor. Powstaje mieszanina anionów kompleksowych jodobizmutanowych(III); największe stężenie w warunkach doświadczenia, tzn. zastosowanych stężeniach reagentów, ma anion heksajodobizmutanowy(III). Otrzymany roztwór zachować do kolejnych doświadczeń.

c) otrzymywanie  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

W próbkówce umieścić 5 kropli roztworu  $0,1\text{M AgNO}_3$  i dwie krople  $2\text{M HCl}$  obserwując wytrącanie białego osadu  $\text{AgCl}$ . Następnie stopniowo wkraplać do próbkówki stężony roztwór  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (około 7 kropli) aż do całkowitego rozpuszczenia osadu. Powstaje bezbarwny jon kompleksowy diaminasrebra –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (istnienie w roztworze jonu kompleksowego z jednym skoordynowanym ligandem –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  – praktycznie można pominąć – w warunkach doświadczenia jego stężenie jest mniejsze od  $10^{-7}\text{M}$ ). Otrzymany roztwór podzielić na dwie części i zachować do następnego doświadczenia.

d) otrzymywanie  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

W próbkówce umieścić 5 kropli roztworu  $0,3\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$  i stopniowo dodawać roztworu  $2\text{M NaOH}$  (około 10 kropli). Zaobserwować początkowo wytrącanie białego osadu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , rozpuszczalnego w nadmiarze  $\text{NaOH}$ . Powstaje bezbarwny anion kompleksowy tetrahydroksoglinianowy –  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (istnienie w roztworze kompleksów z mniejszą liczbą skoordynowanych ligandów praktycznie można pominąć – ich stężenie jest mniejsze od  $10^{-7}\text{M}$ ). Roztwór zachować do wykonania następnego doświadczenia.

e) otrzymywanie  $[\text{Co}(\text{SCN})_x]^{2-x}$

W próbówce umieścić 5 kropli roztworu 0,3M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  i stopniowo dodawać roztworu 2M KSCN (około 15 kropli). Zaobserwować zmianę zabarwienia roztworu na amarantowo-fioletową spowodowaną powstawaniem mieszaniny jonów kompleksowych o ogólnym wzorze  $[\text{Co}(\text{SCN})_x]^{2-x}$  (gdzie  $x=1-4$ ); gdy  $x=4$ , nazwa anionu brzmi – tetratiocyjanianokobaltanowy(II). Roztwór zachować do wykonania następnego doświadczenia.

f) otrzymywanie  $[\text{HgI}_4]^{2-}$

W próbówce umieścić 5 kropli roztworu 0,3M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  i stopniowo dodawać roztworu 0,3M KI (około 15 kropli). Zaobserwować początkowo wytrącanie ceglasto-pomarańczowego osadu  $\text{HgI}_2$ , rozpuszczalnego w nadmiarze KI wskutek powstawania anionu kompleksowego tertajodortęcianowego(II) o wzorze  $[\text{Hg}(\text{I})_4]^{2-}$ ; przy zastosowanych w ćwiczeniu stężeniach reagentów w roztworze występuje również anion trijodortęcianowy(II) –  $[\text{Hg}(\text{I})_3]^-$  – jego stężenie jest rzędu  $10^{-2}\text{M}$  (istnienie w roztworze kompleksów z mniejszą liczbą skoordynowanych ligandów praktycznie można pominąć – ich stężenie jest mniejsze od  $10^{-7}\text{M}$ ). Roztwór zachować do wykonania następnego doświadczenia.

Napisać reakcje syntezy powyższych jonów (związków) kompleksowych. Dla każdego jonu kompleksowego podać reakcje dysocjacji wtórnej oraz napisać wyrażenia na stałe trwałości tych jonów.

#### 4.2.5.2. Badanie trwałości związków kompleksowych

a) rozkład kompleksów przez rozcieńczenie

Roztwory otrzymane w poprzednim ćwiczeniu, zawierające jony kompleksowe  $[\text{BiI}_4]^-$  i  $[\text{BiI}_6]^{3-}$  oraz  $[\text{Co}(\text{SCN})_x]^{2-x}$  rozcieńczać stopniowo wodą destylowaną z tryskawki do momentu pojawienia się w odpowiednich próbówkach – osadu  $\text{BiI}_3$  lub różowego zabarwienia, charakterystycznego dla uwodnionych jonów  $\text{Co}^{2+}$ .

Wyjaśnić, w oparciu o zjawisko dysocjacji wtórnej, jakie zmiany zaszły w obu próbówkach.

b) rozkład kompleksów w wyniku reakcji zobojętnienia

Do roztworów związków kompleksowych zawierających jony  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  dodawać kroplami roztworu 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obserwując w odpowiednich próbówkach pojawianie się osadów:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AgCl}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Zauważyć, że osady wodorotlenków rozpuszczają się w nadmiarze kwasu.



Wyjaśnić zmiany jakie zaszły w każdej próbówce. Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.

c) rozkład kompleksów przez reakcję strącania

Do roztworów związku kompleksowego zawierającego jony  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  dodawać kroplami roztworu 0,3M KI, a do roztworu zawierającego jony  $[\text{Hg}(\text{I})_4]^{2-}$  – 0,3M  $\text{Na}_2\text{S}$ . Zaobserwować pojawienie się barwnych osadów: żółtego AgI – w pierwszym przypadku oraz czarnego HgS – w drugim.

Wyjaśnić zmiany jakie zaszły w obu doświadczeniach. Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.

#### 4.2.5.3. Porównanie stałych trwałości kompleksów

a) porównanie trwałości  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  i  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$

Do roztworu związku kompleksowego zawierającego jon kompleksowy  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  dodawać kroplami roztworu 0,2M EDTA (skrót od angielskiej nazwy popularnie używanego w chemii odczynnika kompleksującego, którego polska nazwa brzmi – sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego; skrótem EDTA oznacza się zarówno sól sodową, sam kwas jak i anion kwasu). Obserwować zmianę zabarwienia roztworu i powstawanie błękitnego jonu kompleksowego  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ .

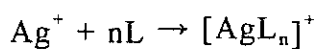
b) porównanie trwałości  $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$ ,  $[\text{FeF}_x]^{3-x}$  oraz  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$

W dużej próbówce umieścić 2 krople roztworu 0,3M  $\text{FeCl}_3$ , dodać około 5  $\text{cm}^3$  wody destylowanej, a następnie 1 kroplę roztworu 2M KSCN. Zaobserwować powstawanie krwistoczerwonego roztworu zawierającego jony kompleksowe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$  (gdzie  $x=1\div 6$ ). Do roztworu dodawać, aż do całkowitego odbarwienia, roztwór 0,3M NaF (około 10 kropli). Powstają w wyniku tego bezbarwne kompleksy fluorkowe żelaza o wzorze ogólnym  $[\text{FeF}_x]^{3-x}$  (gdzie  $x=1\div 4$ ) (w fazie stałej istnieją jony  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , lecz w roztworach występują tylko cząstki o mniejszej liczbie atomów fluoru). Do otrzymanego roztworu dodawać następnie roztwór 0,2M EDTA (około 10 kropli) obserwując zmianę zabarwienia na cytrynową, charakterystyczną dla jonów kompleksowych  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ .

Wyjaśnić zmiany jakie zaszły w próbkach w oparciu o porównanie wartości stałych trwałości kompleksów. Napisać równania reakcji chemicznych ilustrujące przebieg doświadczeń.

c) badanie równowagi kompleksowania jonów srebra

Przedmiotem ćwiczenia jest porównanie zdolności kompleksujących wybranych ligandów w stosunku do kationu  $\text{Ag}^+$ . Ogólną reakcję kompleksowania i odpowiednią stałą równowagi dla dowolnego kompleksu kompleksu srebra, tzw. stałą trwałości, można zapisać następująco (bez uwzględnienia ładunku ligandu):



$$\beta = \frac{\{\text{AgL}_n^+\}}{\{\text{Ag}^+\} \cdot \{\text{L}\}^n}$$

Im większa będzie stała trwałości kompleksu, tym mniejsza powinna być równowagowa aktywność (i stężenie) jonów srebra w roztworze. Podobnie, nadmiar odczynnika kompleksującego przesuną równowagę powyższej reakcji w prawą stronę i powoduje zmniejszenie aktywności jonów srebra.

Aktywność jonów  $\text{Ag}^+$  można dogodnie wyznaczyć mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa zbudowanego z elektrody srebrowej i elektrody odniesienia, np. elektrody kalomelowej. Różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami można zmierzyć przy użyciu miliwoltomierza o wysokiej oporności wejściowej, np. pehametru. Potencjał elektrody srebrowej jest zależny od aktywności jonów  $\text{Ag}^+$  w sposób opisany równaniem Nernsta (dla temperatury 20 °C):

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + 58,2 \cdot \log\{\text{Ag}^+\} \quad [\text{mV}]$$

Celem ćwiczenia jest określenie wpływu czynników kompleksujących –  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$  – i ich stężenia na aktywność kationów  $\text{Ag}^+$  w roztworze poprzez pomiar potencjału elektrody srebrowej. Istotnym elementem w pomiarach potencjałów jest utrzymanie siły jonowej roztworu na podobnym poziomie. W związku z tym pomiary należy prowadzić w roztworze podstawowym zawierającym  $\text{NaNO}_3$  o stężeniu 2M, do którego będą dodawane czynniki kompleksujące w postaci 2M roztworów: a)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tiosiarczan(VI) sodu), c)  $\text{KSCN}$  (tiocyjanian potasu).

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy zapoznać się z obsługą pehametru i sposobem podłączenia elektrod.

Wykonanie ćwiczenia:

Do zlewki o pojemności  $150\text{cm}^3$  wlać przy użyciu pipety  $5\text{cm}^3$  roztworu  $0,01\text{M}$   $\text{AgNO}_3$ , a następnie  $45\text{cm}^3$  roztworu podstawowego  $\text{NaNO}_3$ . Całość dokładnie wymieszać. W roztworze umieścić elektrodę srebrową i kalomelową, pamiętając o tym, że elektrody muszą być przed pomiarem dokładnie umyte wodą destylowaną przy użyciu tryskawki. Po ustaleniu wskazań miliwoltomierza (około 1 min.) odczytać wartość

różnicy potencjałów elektrycznych ogniwa. Następnie pomiary wykonać po dodaniu roztworu 2M  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - pierwszego czynnika kompleksującego. Kolejne porcje roztworu odmierzać za pomocą pipety (roztworów do pipet nie wolno wciągać ustami, tylko przy użyciu gumowej gruszki), pamiętając o dokładnym wymieszaniu roztworów i odczekaniu około 1 minuty przed odczytem z miliwoltomierza. Poniżej podano objętości roztworów jakie należy kolejno dodawać:

Roztwór czynnika kompleksującego	Objętości kolejnych porcji roztworów						Całkowita objętość roztworów $[\text{cm}^3]$
	$[\text{cm}^3]$						
	1	2	3	4	5	6	
2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,0	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0	25
2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,0	2,0	2,0	5,0	5,0	10,0	25
2M KSCN	11,0	4,0	5,0	5,0	-	-	25

Po dodaniu całej wymaganej ilości amoniaku należy przygotować nowy roztwór  $\text{AgNO}_3$  w roztworze podstawowym i wykonać następane serie pomiarów, z roztworami tiosiarczanu(VI) sodu i tiocyjanianu potasu.

Na podstawie otrzymanych wyników narysować wykres zależności różnicy potencjałów elektrycznych ogniwa  $E$  w funkcji stężenia ligandu i porównać zdolność kompleksującą badanych czynników kompleksujących względem jonów  $\text{Ag}^+$ . Zakładając, że potencjał dyfuzyjny jest równy zero, oszacować aktywność jonów  $\text{Ag}^+$  w roztworze podstawowym bez czynnika kompleksującego i po dodaniu całej jego ilości. W obliczeniach przyjąć, że w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  potencjał standardowy elektrody srebrowej  $E^\circ = +799\text{mV}$ , a potencjał nasyconej elektrody kalomelowej  $-E_{\text{kal}} = +277\text{mV}$ .

#### 4.3. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Stała dysocjacji wody w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ . Obliczyć stężenie molowe jonów powstałych w wyniku dysocjacji wody.
2. Stężenie jonów wodorotlenkowych w roztworze wodnym wynosi  $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ . Obliczyć stężenie jonów oksoniowych w tym roztworze.
3. Przygotowano dwa roztwory, w których stężenie jonów oksoniowych wynosi odpowiednio a)  $4 \cdot 10^{-9}\text{M}$ , b)  $8 \cdot 10^{-5}\text{M}$ . W którym roztworze, i ile razy, jest większe stężenie jonów wodorotlenkowych?

- Zmieszano  $500\text{cm}^3$  roztworu  $0,01\text{M}$  NaOH z  $100\text{cm}^3$  roztworu  $0,01\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  i całość rozcieńczono do objętości  $1\text{dm}^3$ . Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
- Na zmiareczkowanie  $20\text{cm}^3$  roztworu NaOH zużyto  $15\text{cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $0,1\text{M}$ . Obliczyć stężenie molowe zasady.
- Obliczyć pH roztworu otrzymanego po zmieszaniu równych objętości  $0,1\text{M}$  NaOH i  $0,1\text{M}$   $\text{HNO}_3$ .
- Jaką objętość roztworu NaOH o  $\text{pH} = 10$  należy użyć do zobojętnienia  $25\text{cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego o stężeniu molowym  $C = 0,075\text{M}$ ?
- Na zobojętnienie  $20\text{cm}^3$  roztworu NaOH zużyto  $15\text{cm}^3$   $0,2\text{M}$  HCl. Obliczyć ile gramów NaOH było w roztworze.
- Przez rozcieńczanie mocnego kwasu solnego otrzymujemy roztwory tego kwasu o coraz mniejszym stężeniu. Przeprowadzono następujące rozumowanie:

jeżeli stężenie $\text{HCl}_{\text{aq}}$ wynosi w $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ :	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-9}$
to pH roztworu wynosi:	0	1	2	4	6	9(?)

Zgodnie z powyższym rozumowaniem kwas solny o stężeniu  $10^{-9}\text{M}$  stałby się zasadą ( $\text{pH} = 9$ ); a) wskazać błąd w rozumowaniu i wyjaśnić ten problem, b) obliczyć pH kwasu solnego o stężeniu  $10^{-9}\text{M}$ .

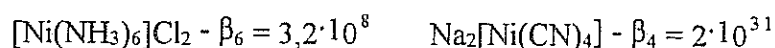
- Przez rozcieńczanie roztworu NaOH, otrzymujemy roztwory tej zasady o coraz mniejszym stężeniu. Przeprowadzono następujące rozumowanie:

jeżeli stężenie NaOH wynosi w $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ :	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-9}$
to pH roztworu wynosi:	14	13	12	10	8	5(?)

Zgodnie z powyższym rozumowaniem wodorotlenek sodu o stężeniu  $10^{-9}\text{M}$  stałby się kwasem ( $\text{pH} = 5$ ); a) wskazać błąd w rozumowaniu i wyjaśnić ten problem, b) obliczyć pH roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu  $10^{-9}\text{mol}/\text{dm}^3$ .

- Stożek dysocjacji kwasu octowego w roztworze wodnym wynosi  $\alpha = 1,32\%$  a  $\text{pH} = 2,88$ . Obliczyć całkowite stężenie kwasu w roztworze.
- Stężenie molowe jonów oksoniowych w roztworze kwasu propionowego,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , wynosi  $10^{-4}\text{M}$ . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu w tym roztworze. Stała równowagi reakcji dysocjacji kwasu wynosi  $K_{\text{kw}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ .
- Obliczyć pH, stałą hydrolizy i stopień hydrolizy roztworu octanu sodu o stężeniu  $C = 0,1\text{M}$ .

14. Rozpuszczono w wodzie 16,4g octanu sodu i 12g lodowatego kwasu octowego ( $C_p = 100\%$ ). Otrzymany roztwór rozcieńczono do objętości: a)  $1\text{dm}^3$ , b)  $5\text{dm}^3$ . Obliczyć pH otrzymanych roztworów buforowych.
15. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 0,1 mola  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oraz 0,1 mola chlorku amonu w  $1\text{dm}^3$  roztworu.
16. Obliczyć pH buforu otrzymanego przez zmieszanie  $120\text{cm}^3$  roztworu  $0,067\text{M}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i  $80\text{cm}^3$  roztworu  $0,067\text{M}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
17. Do  $1\text{dm}^3$  buforu octanowego o stężeniu  $0,1\text{M}$ , w stosunku do  $\text{CH}_3\text{COONa}$  i do  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dodano  $10\text{cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $1\text{M}$ . Obliczyć zmianę pH roztworu po dodaniu roztworu  $\text{HCl}$ . Dla porównania obliczyć również zmianę pH  $1\text{dm}^3$  roztworu  $0,1\text{M}$   $\text{NaCl}$  po dodaniu tej samej objętości  $1\text{M}$  kwasu solnego.
18. W wyniku określonych reakcji chemicznych otrzymano następujące związki kompleksowe o znanych sumarycznych stałych trwałości kompleksów:



Jak sądzisz, który z kompleksów jest trwalszy (odpowiedź uzasadnij)? Przedstaw w postaci równań reakcje tworzenia tych kompleksów oraz wyrażenie na ich sumaryczną stałą trwałości.

#### 4.4. LITERATURA POLECANA

1. M.J. Sienko, R.A. Plane, „Chemia, Podstawy i Zastosowania”, WNT, Warszawa 1993.
2. „Chemia nieorganiczna”, praca zbiorowa pod redakcją L. Kolditza, PWN, Warszawa 1994.
3. A. Erndt, „Podstawy Chemii Ogólnej i Nieorganicznej”, PWN, Warszawa 1986.
4. A. Hulanicki, „Reakcje Kwasów i Zasad w Chemii Analitycznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1992.
5. Z. Galus, „Ćwiczenia Rachunkowe z Chemii Analitycznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
6. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia Analityczna”, tom 1, 2, 3, PWN, Warszawa 1976.
7. W. Ufnalski, „Podstawy Obliczeń Chemicznych z Programami Komputerowymi”, WNT, Warszawa 1999.

## 5. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

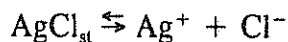
### 5.1. WSTĘP

Termin rozpuszczalność stosowany jest do jakościowego opisu procesu rozpuszczania, ale również służy do ilościowego określania, ile substancji jest w roztworze. Substancję rozpuszczoną można dodawać stopniowo, otrzymując serię roztworów o zwiększającym się stężeniu. Jednakże w większości przypadków proces dodawania substancji rozpuszczanej nie może być nieskończony. Ostatecznie osiąga się stan, w którym po dodaniu następnej porcji substancji rozpuszczanej nie otrzymuje się roztworu o większym stężeniu. Wówczas nadmiar substancji dodawanej pozostaje nie rozpuszczony. Roztwór odpowiadający takiej sytuacji nazywa się **r o z t w o r e m n a s y c o n y m**, a stężenie roztworu nasyconego nazywa się **r o z p u s z c z a l o ś c i ą**.

W roztworze nasyconym układ roztwór – nadmiar substancji rozpuszczanej jest w stanie równowagi dynamicznej, w której proces rozpuszczania stale zachodzi, ale rozpuszczanie jest kompensowane procesem krystalizacji substancji rozpuszczonej w roztworze. Szybkości tych dwóch procesów - rozpuszczania i krystalizacji - są sobie równe.

### 5.2. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

W każdym nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnego elektrolitu istnieje stan równowagi pomiędzy jonami elektrolitu w roztworze a nadmiarem fazy stałej pozostającej z nim w kontakcie. Ponieważ elektrolit jest w wodzie trudno rozpuszczalny, zatem jego nasycony roztwór jest bardzo rozcieńczony. W takim roztworze znajdują się wyłącznie jony elektrolitu, natomiast nie są w nim obecne cząsteczki niezdisocjowane. Na przykład jeżeli nadmiar stałego chlorku srebra jest w równowadze z nasyconym roztworem chlorku srebra:



to wyrażenie na stałą równowagi tej reakcji ma postać:

$$K_{so} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

i nazywa się **i l o c z y n e m r o z p u s z c z a l n o ś c i**, w tym przypadku - chlorku srebra. Iloczyn rozpuszczalności jest wielkością stałą, w stałej temperaturze. W wyrażeniach na stałą równowagi powyższej, heterofazowej reakcji pomija się stężenie substratu, ponieważ jest on czystą fazą.

W bardziej poprawnym ujęciu iloczyn rozpuszczalności jest iloczynem aktywności jonów, a nie - stężeń:

$$K_{so} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

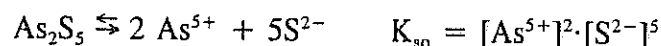
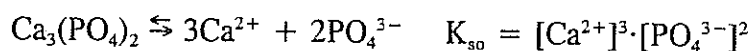
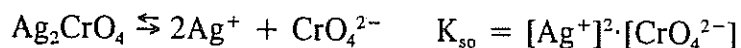
lub

$$K_{so} = f_{Ag^+} \cdot [Ag^+] \cdot f_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

gdzie:  $a_{Ag^+}$ ,  $a_{Cl^-}$  - aktywności stężeniowe jonów,

$f_{Ag^+}$ ,  $f_{Cl^-}$  - współczynniki aktywności jonów.

W przypadku trudno rozpuszczalnych soli dysocjujących na więcej niż dwa jony iloczyn rozpuszczalności przybiera postać bardziej złożoną i tak na przykład:



Wartości iloczynów rozpuszczalności wyznacza się badając rozpuszczalność związków, na ogół w temperaturze 25 °C. Ponieważ iloczyny rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych mają niewielkie wartości, to zwyczajowo podaje się w postaci ujemnego logarytmu,  $pK_{so} = -\log K_{so}$ . W poniższej tabeli podano wartości iloczynów rozpuszczalności wybranych substancji (w temperaturze 25 °C), które będą potrzebne do interpretacji wyników doświadczeń, bądź rozwiązania zagadnień do samodzielnego opracowania:

Tabela 5.1. Iloczyny rozpuszczalności i wartości  $pK_{so}$  wybranych związków

Wzór związku	Iloczyn rozpuszczalności $K_{so}$	$pK_{so} = -\log K_{so}$
AgCl	$1,09 \cdot 10^{-10}$	9,06
AgBr	$2,0 \cdot 10^{-12}$	12,3
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	16,07
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,99 \cdot 10^{-12}$	11,7
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	$4,7 \cdot 10^{-34}$	33,3
BaSO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10
BaCrO <sub>4</sub>	$1,99 \cdot 10^{-10}$	9,7

$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1,0 \cdot 10^{-96}$	96
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$8,51 \cdot 10^{-9}$	8,07
$\text{CaCO}_3$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	7,92
$\text{CaF}_2$	$3,47 \cdot 10^{-11}$	10,47
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-32}$	31,89
$\text{CaSO}_4$	$4,79 \cdot 10^{-5}$	4,32
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,31 \cdot 10^{-31}$	30,2
$\text{CuS}$	$1,99 \cdot 10^{-47}$	46,7
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,98 \cdot 10^{-38}$	37,4
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,26 \cdot 10^{-11}$	10,9
$\text{PbCl}_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,77
$\text{PbCO}_3$	$3,31 \cdot 10^{-14}$	13,48
$\text{PbCrO}_4$	$1,59 \cdot 10^{-14}$	13,8
$\text{PbI}_2$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	7,08
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2,82 \cdot 10^{-16}$	15,55
$\text{RaSO}_4$	$1,09 \cdot 10^{-10}$	9,96

### 5.3. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA ROZPUSZCZALNOŚĆ OSADÓW

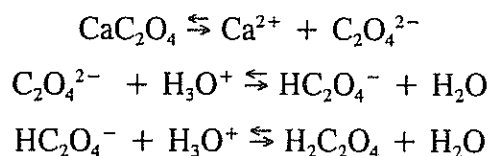
Gdy do nasyconego roztworu  $\text{AgCl}$  dodać nadmiaru elektrolitu o wspólnym jonie, na przykład  $\text{NaCl}$ , to zwiększy się znacznie stężenie jonów chlorkowych. Wskutek przekroczenia wartości iloczynu rozpuszczalności  $\text{AgCl}$  równowaga w roztworze zostanie naruszona. W celu jej przywrócenia musi się zmniejszyć stężenie jonów  $\text{Ag}^+$ , co następuje przez wydzielenie z roztworu pewnej ilości stałego  $\text{AgCl}$ . Jony jednoimienne wprowadzone do roztworów powodują zatem zmniejszenie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych soli.

Rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnych zwiększa się natomiast pod wpływem soli, które nie mają wspólnego jonu. Zjawisko to, zwane *e f e k t e m s o l n y m*, tłumaczy się zmniejszeniem współczynników aktywności jonów trudno rozpuszczalnej soli, co jest obserwowane po wprowadzeniu do roztworu dodatkowego elektrolitu.

Jony oksoniowe zwiększają rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali oraz soli słabych kwasów. W tym przypadku jony oksoniowe wiążą aniony



zmniejszając ich stężenie w roztworze. Przykładem może być działanie kwasu solnego na szczawian wapnia:



Zmniejszenie stężenia anionów szczawianowych musi spowodować rozpuszczenie pewnej ilości osadu szczawianu wapnia, żeby stałość iloczynu rozpuszczalności została zachowana.

W niektórych przypadkach przyczyną zwiększenia rozpuszczalności osadu jest hydroliza trudno rozpuszczalnej soli. Zjawisko polega na reakcji z wodą jonów (kationu bądź anionu), na które dysocjuje rozpuszczona część osadu, i powstaniu słabo zdysocjowanej zasady lub kwasu. W wyniku hydrolizy zmniejsza się zatem stężenie tych jonów, co powoduje w rezultacie rozpuszczenie dodatkowej ilości osadu.

Jednym z istotnych parametrów wpływających na rozpuszczalność związków chemicznych jest temperatura. Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność większości związków wzrasta.

## 5.4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5.4.1. Strącanie osadów trudno rozpuszczalnych

Biorąc po kilka kropli odpowiednich roztworów przeprowadzić w próbkówkach następujące reakcje:

- |  |  |
|--|--|
| a) 0,1M AgNO <sub>3</sub> + 2M HCl                               | f) 0,3M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2M HCl                               |
| b) 0,1M AgNO <sub>3</sub> + 0,1M KI                              | g) 0,3M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,5M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> |
| c) 0,1M AgNO <sub>3</sub> + 0,5M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | h) 0,3M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,1M KI                              |
| d) 0,3M BaCl <sub>2</sub> + 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | i) 0,3M FeCl <sub>3</sub> + 0,2M NaOH  |
| e) 0,3M BaCl <sub>2</sub> + 0,5M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | j) 0,3M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 0,2M NaOH                            |

Zanotować obserwacje i wyciągnąć wnioski. Napisać równania zachodzących reakcji w postaci jonowej.

### 5.4.2. Zależność rozpuszczalności substancji od temperatury

A) W próbkówce umieścić po 5 kropli roztworów 0,3M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 2M HCl. Poczekać chwilę aż wytrącony chlorek ołowiu(II) osiadzie na dnie próbkówki i za pomocą pipetki oddzielić roztwór nad osadu do czystej próbkówki (roztwór będzie potrzebny do wykonania

ćwiczenia 5.4.3). W drugiej próbówce wykonać reakcję pomiędzy 0,3M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i 0,5M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , rozdzielając w analogiczny sposób osad chromianu(VI) ołowiu(II) od roztworu (roztwór będzie potrzebny do wykonania ćwiczenia 5.4.3).

Do próbek z osadami wlać znaczną ilość wody destylowanej i ogrzewać na łaźni wodnej, okresowo wstrząsając. Podać wyniki obserwacji. Zapisać jonowo równania przebiegających reakcji. Co obserwuje się po oziębieniu roztworów?

B) Strącić osad  $\text{PbCl}_2$ , podobnie jak w poprzednim ćwiczeniu. Oddzielony osad rozpuścić w wodzie destylowanej na gorąco, po czym roztwór ochłodzić. Roztwór z osadu zdekantować do czystej próbówki i dodać do roztworu kryształek stałego  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Wyjaśnić zaobserwowane zjawisko.

#### **5.4.3. Strącanie osadów z nasyconych roztworów trudno rozpuszczalnych soli**

Do obu roztworów uzyskanych w ćwiczeniu 5.4.2.A dodać po kilka kropli roztworu 0,1M KI. Zapisać obserwacje. W oparciu o definicję iloczynu rozpuszczalności, wartości iloczynów rozpuszczalności i rozpuszczalności  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCrO}_4$  i  $\text{PbI}_2$  wyjaśnić przebiegające reakcje.

#### **5.4.4. Badanie kolejności strącania osadów**

W dużej próbówce umieścić po 5 kropli roztworów 0,5M NaCl i 0,5M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Dolać wody destylowanej do 2/3 objętości próbówki i wymieszać. Dodawać kroplami roztwór 0,1M  $\text{AgNO}_3$ . Obserwować kolejność strącania osadów. W oparciu o definicję iloczynu rozpuszczalności, porównanie wartości iloczynów rozpuszczalności i rozpuszczalności  $\text{AgCl}$  i  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  wyjaśnić przebiegające zjawiska.

#### **5.4.5. Strącanie osadów - zależność od stężenia**

A) W trzech jednakowych próbówkach umieścić po jednej kropli roztworu 0,3M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Do dwóch z nich dodać wody destylowanej - do połowy objętości i prawie do pełna. Następnie do każdej z próbek dodać po jednej kropli roztworu 0,1M KI i wymieszać zawartość. W której próbówce wytrącił się osad i dlaczego?

B) Przeprowadzić analogiczne doświadczenie z roztworami 0,3M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i 2M HCl.

#### **5.4.6. Zmiana charakteru osadu**

Do próbówki wprowadzić po 5 kropli roztworów 0,3M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i 2M HCl. Uzyskany

osad oddzielić od roztworu przez dekantację. Przemyć osad wlewając do próbówki około  $3\text{ cm}^3$  wody. Odczekać aż osad osiadzie na dnie próbówki i ponownie zdekantować roztwór. Do osadu dodać kilka kropli roztworu  $0,1\text{M KI}$ . Zanotować obserwacje. Napisać równania zachodzących reakcji i podać wnioski.

#### 5.4.7. Rozpuszczanie osadów przez zmianę stężenia jednego z reagentów

A) W dwóch próbówkach umieścić po 5 kropli roztworu  $0,3\text{M Pb(NO}_3)_2$ . Do obu próbówek dodać ostrożnie po 2 krople roztworu  $2\text{M NaOH}$ , wytrącając w ten sposób osad  $\text{Pb(OH)}_2$ . Na zawartość jednej próbówki podziałać nadmiarem roztworu  $\text{NaOH}$ , zaś do drugiej dodać roztworu  $2\text{M HNO}_3$ .

B) W dwóch próbówkach umieścić po 5 kropli roztworu  $0,3\text{M Cr(NO}_3)_3$ . Do obu próbówek dodać ostrożnie po 2 krople roztworu  $2\text{M NaOH}$ , wytrącając w ten sposób osad  $\text{Cr(OH)}_3$ . Na zawartość jednej próbówki podziałać nadmiarem roztworu  $\text{NaOH}$ , zaś do drugiej dodać roztworu  $2\text{M HNO}_3$ .

Opisać i wyjaśnić zjawiska obserwowane w obu doświadczeniach. Napisać odpowiednie równania zachodzących reakcji.

#### 5.4.8. Wpływ stężenia jonów oksoniowych na rozpuszczalność osadów

W dwóch oddzielnych próbówkach strącić osad szczawianu wapnia, używając po 5 kropli  $0,25\text{M}$  roztworów  $\text{Ca(NO}_3)_2$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Do jednej próbówki dodać  $2\text{M HCl}$ , a do drugiej roztworu  $2\text{M CH}_3\text{COOH}$ . Zanotować obserwacje, napisać równania zachodzących reakcji i wyciągnąć wnioski.

### 5.5. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Obliczyć rozpuszczalność wodorotlenku magnezu w wodzie, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .
2. Obliczyć rozpuszczalność siarczanu radu w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , w: a) wodzie, b)  $0,1\text{M}$  roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
3. Czy wytrąci się osad fluorku wapnia, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , jeżeli  $50\text{cm}^3$  roztworu azotanu wapnia o stężeniu  $5,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$  zmiesza się z  $50\text{cm}^3$  roztworu fluorku sodu o stężeniu  $2,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ? Przyjąć, że objętość roztworu otrzymanego po zmieszaniu wynosi  $100\text{cm}^3$ .
4. Korzystając z definicji iloczynu rozpuszczalności przedstawić wyrażenie na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych soli:  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

5. W temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$   $100\text{dm}^3$  nasyconego wodnego roztworu węglanu ołowiu zawiera  $10,35\text{mg}$   $\text{PbCO}_3$ . Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności tej soli.
6. Stężenie jonów  $\text{F}^-$  w nasyconym roztworze fluorku wapnia, w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ , jest równe  $8,76 \cdot 10^{-3}\text{gF}^-/\text{dm}^3$ . Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności tej soli.
7. W którym z nasyconych roztworów -  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  czy  $\text{CuS}$  - jest większe stężenie jonów siarczkowych w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ ?
8. Wodny roztwór zawiera chlorek baru o stężeniu wynoszącym  $C_{\text{BaCl}_2} = 0,00001\text{M}$  oraz chlorek wapnia o stężeniu wynoszącym  $C_{\text{CaCl}_2} = 0,1\text{M}$ . Do tego roztworu dodawano kroplami roztworu siarczanu sodu. Który ze związków -  $\text{BaSO}_4$  czy  $\text{CaSO}_4$  - będzie wytrącał się jako pierwszy? Oblicz, jakie musi być stężenie anionów siarczanowych w tym roztworze, żeby wytrącił się osad  $\text{BaSO}_4$ , a jakie, żeby wytrącił się  $\text{CaSO}_4$ .

#### 5.6. LITERATURA POLECANA

1. M.J. Sienko, R.A. Plane, "Chemia, Podstawy i Zastosowania", WNT, Warszawa 1993.
2. A. Erndt, "Podstawy Chemii Ogólnej i Nieorganicznej", PWN, Warszawa 1986.
3. Z. Galus, "Ćwiczenia Rachunkowe z Chemii Analitycznej", PWN, Warszawa 1994.
4. K. Juszczyk, J. Nieniewska, "Ćwiczenia Rachunkowe z Chemii Ogólnej", Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Wyd. 2, 1996.
5. W. Ufnalski, "Podstawy obliczeń chemicznych z programami komputerowymi", WNT, Warszawa 1999.

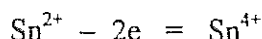
## 6. REAKCJE UTLENIANIA – REDUKCJI, POTENCJAŁY UTLENIAJĄCO-REDUKUJĄCE, OGNIWA GALWANICZNE

### 6.1. REAKCJE UTLENIANIA – REDUKCJI

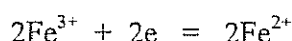
Reakcje przebiegające z wymianą elektronów pomiędzy drobinami (jonami, atomami, cząsteczkami) nazywamy reakcjami utleniania – redukcji (redoks). W wyniku przebiegu reakcji redoks następuje zmiana stopnia utlenienia pierwiastków wchodzących w skład drobin. Rozpatrzmy to na przykładzie:



Jony  $\text{Sn}^{2+}$  tracą dwa elektrony (utleniają się), natomiast kation  $\text{Fe}^{3+}$  pobiera te elektrony redukując się do kationu  $\text{Fe}^{2+}$ . Oba procesy można przedstawić osobno: jako połówkową reakcję utleniania, w której jon  $\text{Sn}^{2+}$  (reduktor) utlenia się do kationu  $\text{Sn}^{4+}$ :



oraz połówkową reakcją redukcji w której kation  $\text{Fe}^{3+}$  (utleniacz) redukuje się do kationu  $\text{Fe}^{2+}$ :

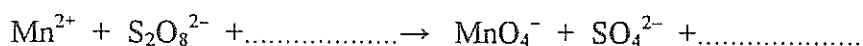


W rzeczywistości reakcje utleniania i redukcji są nierozłączne. Liczba elektronów oddanych w reakcji utleniania jest równa liczbie elektronów pobranych w reakcji redukcji. Stanowi to podstawę do ustalania stosunków stechiometrycznych reagentów w reakcjach utleniania – redukcji.

Poniżej omówiono elektronowo – jonową metodę ustalania współczynników stechiometrycznych w reakcjach utleniania – redukcji. Zaletą tej metody jest to, że nie wymaga ona znajomości stopni utlenienia pierwiastków biorących udział w reakcji.

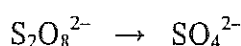
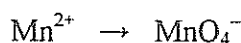
#### Przykład 1

Uzgodnić współczynniki stechiometryczne równania reakcji zapisanego w postaci poniższego schematu. Wskazać reakcję utleniania, reakcję redukcji, utleniacz, reduktor oraz wskazać dodatkowo środowisko, w którym dana reakcja przebiega:



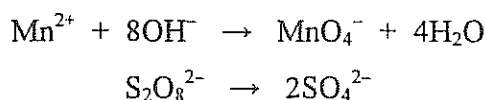
Rozwiązanie:

Rozdzielić schemat reakcji redoks na dwa schematy równań połówkowych:

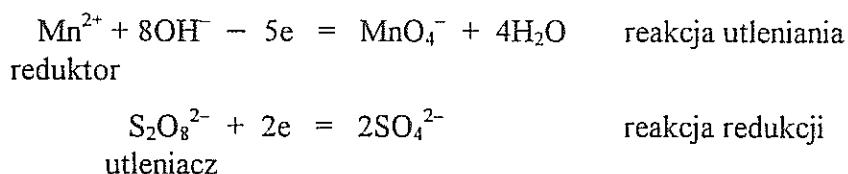


Zbilansować schematy równań połówkowych pod względem liczby atomów poszczególnych

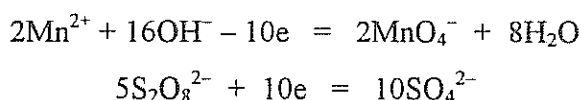
pierwiastków w ten sposób, aby w zależności od potrzeby po lewej stronie schematu dopisać odpowiednią liczbę jonów  $\text{OH}^-$  lub  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a po prawej – wynikającą z tego zapisu odpowiednią liczbę cząsteczek wody:



Uzgodnić schematy równań połówkowych pod względem ładunku. Liczbę elektronów, którą należy dopisać po lewej stronie każdego ze schematów równań połówkowych otrzymujemy z bilansu ładunku jonów po obu stronach połówkowego schematu reakcji:



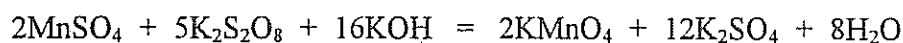
Współczynniki stechiometryczne reakcji utleniania – redukcji otrzymuje się mnożąc stronami każde równanie połówkowe przez taką liczbę, aby liczby elektronów biorących udział w obu procesach były sobie równe:



Zsumować stronami oba równania. W ten sposób otrzymujemy zapis równania reakcji utleniania – redukcji w postaci jonowej:



Reakcja przebiega w środowisku alkalicznym. Świadczy o tym obecność jonów wodorotlenkowych ( $\text{OH}^-$ ) po stronie substratów reakcji. Uzyskane równanie można przedstawić w postaci cząsteczkowej. W tym celu do jonów znajdujących się po stronie substratów reakcji należy dodać przeciwjony. Tą samą liczbą przeciwjonów należy związać jony po stronie produktów reakcji:



#### Przykład 2

Napisać reakcję utleniania kationu  $\text{Cr}^{3+}$  wodą utlenioną w środowisku zasadowym do anionu chromianowego(VI).

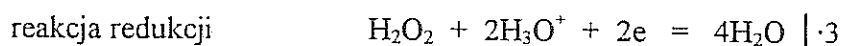
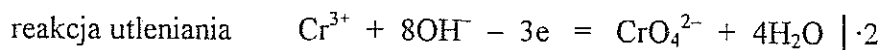
Rozwiązanie:

Schemat zachodzącej reakcji można zapisać następująco:

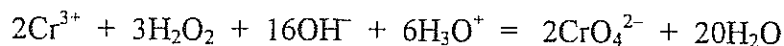


Ustalenie współczynników stechiometrycznych reagentów wymaga pomnożenia stronami

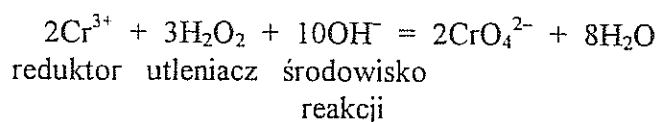
równania utlenienia przez „2”, a równania redukcji przez „4”:



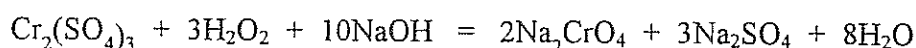
Po dodaniu obu równań stronami otrzymuje się:



Równanie reakcji w postaci jonowej, otrzymane po związaniu jonów wodorowych i wodorotlenkowych w wodę:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$  oraz po obustronnej redukcji cząsteczek, ma następującą postać:

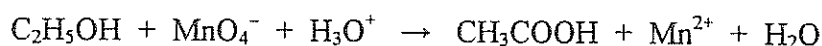


Powyższe równanie reakcji można przedstawić w formie cząsteczkowej następująco:

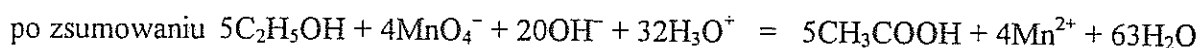
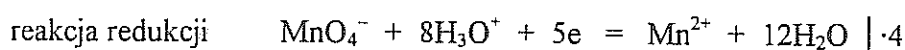
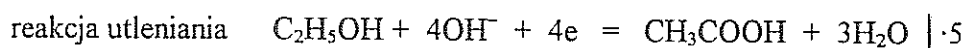


Przykład 3

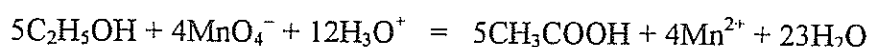
Napisać reakcję utleniania etanolu do kwasu octowego w środowisku kwasu siarkowego(VI) za pomocą manganianu(VII) potasu, który ulega redukcji do siarczanu(VI) manganu(II):



Rozwiązanie (w formie skróconej):

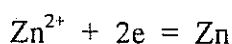


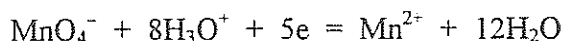
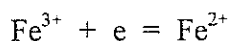
i ostatecznie w formie jonowej i cząsteczkowej:



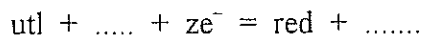
## 6.2. POTENCJAŁ UTLENIAJĄCO – REDUKUJĄCY

Układ zawierający jednocześnie drobiny w formie utlenionej i zredukowanej nazywa się układem utleniająco – redukującym (tzw. układem redoks). Jest nim np. blaszka cynkowa zanurzona do roztworu  $\text{ZnSO}_4$ , jest nim również elektroda platynowa zanurzona do roztworu zawierającego jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , czy też do roztworu zawierającego jony  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{MnO}_4^-$ . W układach tych mogą zachodzić następujące reakcje:





lub ogólnie:



Układ elektroda (przewodnik prądu elektrycznego, na którym zachodzi proces wymiany elektronów) – roztwór nazywa się półogniwem. W półogniwie, na granicy faz, przebiega reakcja półokowa, która polega na wymianie ładunku elektrycznego między tymi fazami. W wyniku tego ustala się stan równowagi, któremu odpowiada różnica potencjału elektrycznego między elektrodą i roztworem, tzw. potencjał utleniająco–redukujący lub potencjał reakcji elektrodowej. Tej różnicy potencjałów nie można zmierzyć w wartościach bezwzględnych. Można natomiast zmierzyć różnicę potencjałów pomiędzy dwoma półogniwami połączonymi ze sobą w ogniwo galwaniczne. Zgodnie z międzynarodową konwencją przyjęto wyznaczać różnicę potencjałów dowolnego układu elektroda – roztwór względem dokładnie zdefiniowanej elektrody wodorowej, tzw. standardowego półogniwa wodorowego.

Im drobina ma większe powinowactwo do elektronów, tym jest silniejszym utleniaczem i odwrotnie – im słabiej wiąże elektrony, tym jest silniejszym reduktorem. Miarą zdolności przejścia od postaci utlenionej do postaci zredukowanej (i odwrotnie) jest właśnie potencjał utleniająco – redukujący układu. Wartość tego potencjału można obliczyć z równania Nernsta:

$$E_{\text{utl/red}} = E_{\text{utl/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

gdzie:

$E_{\text{utl/red}}$  - potencjał utleniająco – redukujący układu [V],

$E_{\text{utl/red}}^{\circ}$  - standardowy potencjał reakcji elektrodowej [V],

$R$  - stała gazowa równa 8,3144 [J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>],

$T$  - temperatura w skali Kelwina,

$n$  - liczba elektronów biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej,

$F$  - stała Faraday'a równa 96485 [C · mol<sup>-1</sup>],

$a$  - aktywność stężeniowa ( $a = f \cdot c$ ),

$f$  - współczynnik aktywności stężeniowej,

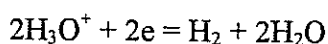
$c$  - stężenie molowe [mol·dm<sup>-3</sup>],

Wymaga jeszcze wyjaśnienia wyrażenie  $E_{\text{utl/red}}^{\circ}$  występujące we wzorze Nernsta. Jest to, jak wspomniano już wyżej standardowy potencjał reakcji elektrodowej (lub w skrócie - standardowy potencjał elektrody). Określa się go dla półogniwa o jednostkowej aktywności



drobin w roztworze względem standardowej elektrody wodorowej.

Standardowa elektroda wodorowa składa się z elektrody platynowej pokrytej czernią platynową, która jest zanurzona do roztworu o jednostkowej aktywności jonów oksoniowych i omywana gazowym wodorem, którego ciśnienie cząstkowe wynosi 1013hPa. Umownie przyjęto, że potencjał tej elektrody, w temperaturze 25°C, równa się zeru. Na elektrodzie tej przebiega następująca reakcja:



Potencjał standardowy dowolnej elektrody jest więc właściwie wartością siły elektromotorycznej ogniwa utworzonego z tej elektrody i standardowej elektrody wodorowej. Wartości potencjałów standardowych elektrod są tabelaryzowane dla temperatury 25°C (co jest konsekwencją definicji stanu standardowego). W tabeli poniżej zestawiono wybrane wartości potencjałów standardowych:

Tabela 6.1. Potencjały standardowe układów redoks w wodnych roztworach, w temperaturze 25°C, odniesione do standardowej elektrody wodorowej

Elektroda	Reakcja elektrodowa	Potencjał standardowy $E^{\circ}_{\text{ull/red}}$ [V]
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3,045
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,864
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2,711
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,370
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1,700
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,744
$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,658
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,441
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0,404
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,234

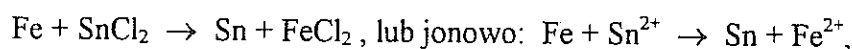
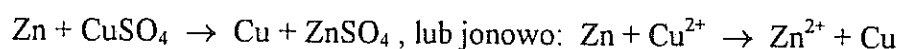
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,141
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,010
$\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}$	$\text{AgCl}_{(s)} + e = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2e = 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg}_{(e)}$	0,268
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,338
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,586
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,799
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,852
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0,915
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	0,963
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,087
$2\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ + 10e = \text{I}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,498
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,531
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e = \text{MnO}_{2(s)} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,725
$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,866

Ze znajomości wartości potencjałów standardowych i kolejności ich ułożenia według wzrastających wartości wypływa szereg praktycznych wniosków:

- a) gdy potencjał standardowy układu redoks jest niski to postać zredukowana układu jest silnym reduktorem, gdy potencjał standardowy układu redoks jest wysoki to postać

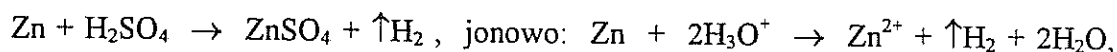
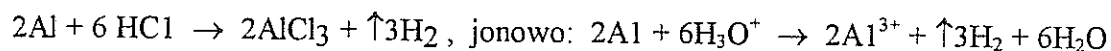
utleniona tego układu jest silnym utleniaczem, np: drobiny Li, Ca, Na, Mg,  $\text{SO}_3^{2-}$  są silnymi reduktorami, natomiast drobiny  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  są silnymi utleniaczami,

- b) im metal ma niższy potencjał standardowy, tym jest on silniejszym reduktorem, łatwiej przechodzi w postać utlenioną (kation) i trudniej go z tej postaci przeprowadzić do postaci zredukowanej (do metalu),
- c) drobiny o niższej wartości potencjału standardowego są reduktorami w stosunku do drobin o wyższym potencjale, tzn. redukują je z postaci utlenionej do postaci zredukowanej, same przy tym przechodząc w postać utlenioną, np. mogą zajść następujące reakcje:



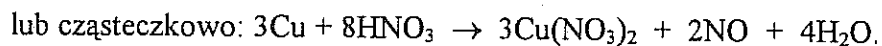
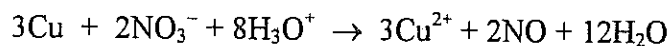
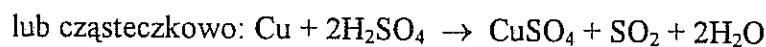
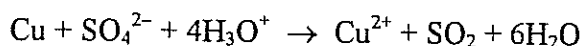
natomiast nie zajdą reakcje:  $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Sn} + \text{FeCl}_2$ , czy  $\text{Cu} + \text{AlCl}_3$ ,

- d) metale o potencjale standardowym mniejszym od zera wypierają wodór z kwasów (jony oksyniowe ulegają redukcji), metale o potencjale większym od zera nie roztwarzają się w roztworach kwasów, z wyjątkiem kwasów utleniających, np. mogą zatem zajść następujące reakcje:

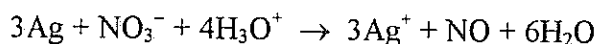


natomiast nie zajdą reakcje:  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (rozcieńczony), czy  $\text{Ag} + \text{HCl}$ .

Miedź można rozpuścić w stężonych kwasach siarkowym lub azotowym ponieważ kwasy te mają właściwości utleniające:



Srebro można natomiast rozpuścić w kwasie azotowym:



- e) im większa jest różnica pomiędzy wartościami potencjałów standardowych dwóch wybranych drobin tym łatwiej ta o niższym potencjale ulega utlenieniu, a ta o wyższym potencjale – redukcji.

Uproszczoną postać wzoru Nernsta otrzymuje się po podstawieniu stałej gazowej i stałej Faraday'a, zamianie logarytmu naturalnego na dziesiętny i przyjęciu temperatury 298,15K (25°C). Równocześnie zakłada się, dla znacznego uproszczenia obliczeń, że  $f=1$ , co ma miejsce w rzeczywistości jedynie dla bardzo rozcieńczonych roztworów. Wówczas aktywność można zastąpić stężeniem molowym. Stężenie to zwyczajowo oznacza się nawiasem kwadratowym, wewnątrz którego wpisuje się np. wzór chemiczny substancji. Wzór Nernsta przyjmuje po tych uproszczeniach następującą formę:

$$E = E_{\text{utl/red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}$$

gdzie:

[utl] - stężenie molowe formy utlenionej [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],

[red] - stężenie molowe formy zredukowanej [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]

Poniżej przedstawiono uwagi dotyczące sposobu zapisu formy utlenionej – [utl] i zredukowanej – [red] we wzorze Nernsta:

- reagentów będących czystymi fazami nie umieszcza się we wzorze ponieważ ich aktywność wynosi jeden,
- jeżeli reakcja przebiega w roztworze wodnym, to z tego samego powodu co poprzednio, nie umieszcza się we wzorze stężenia wody,
- jeżeli reakcja przebiega w fazie gazowej we wzorze umieszcza się ciśnienia cząstkowe,
- stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ , jeżeli występują w jednostkowej reakcji elektrodowej, również należy uwzględnić we wzorze Nernsta,
- stężenia reagentów (jak również i ciśnienia) występujące we wzorze Nernsta należy umieścić w potęgach równych współczynnikom stechiometrycznym jednostkowej elektrodowej reakcji utleniania – redukcji.

Przykłady obliczeń potencjałów wybranych elektrod:

Przykład 1

Obliczyć potencjał elektrody cynkowej zanurzonej do roztworu 0,01M siarczanu(VI) cynku w temperaturze 25°C.  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ V}$

Rozwiązanie:

Reakcja elektrodowa:  $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^{\circ}$

Wzór Nernsta:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Zn}^{2+}]$

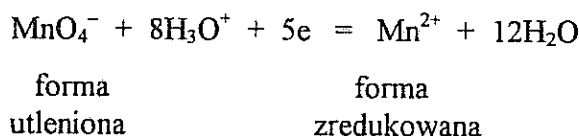
Po podstawieniu danych:  $E = -0,763 + 0,0295 \cdot \log 10^{-2} = -0,822$  [V]

#### Przykład 2

Obliczyć potencjał elektrody platynowej w temperaturze 25°C, zanurzonej do roztworu zawierającego jony  $Mn^{2+}$  i  $MnO_4^-$ , w środowisku o: a) pH = 1 oraz b) pH = 5. Stężenie jonów  $MnO_4^-$  jest dziesięciokrotnie mniejsze niż kationu  $Mn^{2+}$ .  $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,531$  [V]

Rozwiązanie:

Reakcja elektrodowa, która zachodzi w rozpatrywanym przypadku jest następująca:



Wzór Nernsta na potencjał tej elektrody ma postać:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Po podstawieniu danych do powyższego równania otrzymuje się:

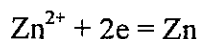
$$E = 1,531 + 0,0118 \log (10^{-1} \cdot [H_3O^+]^8)$$

i w rezultacie dla pH = 1:  $E = 1,43$  [V], a dla pH = 5:  $E = 1,05$  [V].

### 6.3. RODZAJE PÓLOGNIW

Jak wspomniano wyżej układ roztwór elektrolitu–elektroda (metaliczny przewodnik prądu elektrycznego, na którym zachodzi proces wymiany elektronów) nazywa się półogniwem. Kryterium powszechnie stosowanego podziału półogniw jest rodzaj fazy w jakiej występują drobiny utleniacza i reduktora. Rozróżnia się półogniwa: pierwszego rodzaju, drugiego rodzaju, trzeciego rodzaju, utleniająco-redukujące (tzw. półogniwa redoks) oraz gazowe, które często zalicza się do półogniw typu redoks.

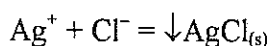
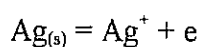
Półogniwa pierwszego rodzaju składają się z metalu zanurzonego w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli zawierającej jony tego metalu, np.  $Zn_{(s)}$  (reduktor) w roztworze  $ZnSO_4$  ( $Zn^{2+}$  – utleniacz). Metal pełni tu podwójną rolę: reagenta reakcji utlenienia–redukcji jak i przewodnika elektrycznego pośredniczącego w wymianie elektronów. Schematycznie półogniwo to symbolizuje wyrażenie  $Zn_{(aq)}^{2+} | Zn_{(s)}$  (pionową kreską oznacza się granicę faz). Na granicy faz ustala się stan równowagi reakcji potencjałotwórczej:



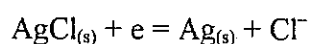
Półogniwa pierwszego rodzaju są odwracalne względem kationu metalu (lub materiału

elektrody). Wyrażenie na potencjał takiej elektrody podano w punkcie 6.2.

Półogniwa drugiego rodzaju składają się z metalu, trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i roztworu dobrze rozpuszczalnej soli o anionie wspólnym z solą trudno rozpuszczalną. Przykładem tego typu półogniw jest elektroda chlorosrebrowa składająca się ze srebra, stałego AgCl i roztworu rozpuszczalnego chlorku, np. kwasu solnego:  $\text{Ag}_{(s)} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{HCl}_{(aq)}$ . Półogniwa drugiego rodzaju są odwracalne względem anionu, w tym przypadku względem anionu chlorkowego. Reakcja potencjałotwórcza polega albo na przejściu metalu elektrody do roztworu i reakcji tych jonów z anionami elektrolitu, w wyniku której powstaje sól trudno rozpuszczalna, albo na procesie odwrotnym. Dla półogniwa chlorosrebrowego kolejne, następujące po sobie reakcje przedstawiono poniżej:



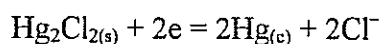
Sumaryczną reakcję w tym półogniwie można przedstawić następująco:



Wyrażenie na potencjał półogniwa chlorosrebrowego, w temperaturze 25°C i zastąpieniu aktywności jonów chlorkowych stężeniem, ma postać:

$$E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}} = 0,222 + 0,059 \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Innym przykładem półogniwa drugiego rodzaju jest elektroda kalomelowa. Zbudowana jest z metalicznej rtęci pokrytej chlorkiem rtęci(I) (kalomel) i roztworu zawierającego anion chlorkowy:  $\text{Hg}_{(c)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} | \text{KCl}_{(aq)}$ . Sumaryczne równanie reakcji potencjałotwórczej i wyrażenie na potencjał półogniwa (w temperaturze 25°C i zastąpieniu aktywności jonów chlorkowych stężeniem) są następujące:

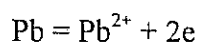


$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/2\text{Hg}} = 0,268 + 0,059 \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

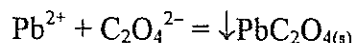
Półogniwa drugiego rodzaju mają duże znaczenie w elektrochemii, ponieważ znacznie wygodniej jest używać elektrody drugiego rodzaju niż np. elektrody chlorowej czy wodorowej.

Stosunkowo niewielkie zastosowanie natomiast mają półogniwa trzeciego rodzaju. Składają się z metalu, jego trudno rozpuszczalnej soli, drugiej trudno rozpuszczalnej soli o anionie wspólnym z pierwszą solą (pierwsza sól powinna mieć mniejszą rozpuszczalność niż druga) i roztworu dobrze rozpuszczalnej soli o kationie wspólnym z drugą trudno

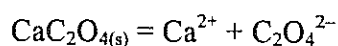
rozpuszczalną solą, np.  $\text{Pb}|\text{PbC}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{CaCl}_2(\text{aq})$  ( $\text{PbC}_2\text{O}_4 - \text{p}K_{\text{so}} = 10,5$ ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{p}K_{\text{so}} = 8,6$ ). W półogniwie tym gdy ołów przechodzi do roztworu w postaci  $\text{Pb}^{2+}$ :



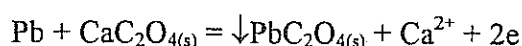
jony te reagują z jonami  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  tworząc nierozpuszczalny szczawian ołowiu(II):



Wskutek ubytku jonów szczawianowych z roztworu część  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ulega rozpuszczeniu:



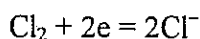
Sumaryczna reakcja jaka zachodzi w tym układzie ma postać:



Półogniwa redoks zbudowane są z metalu szlachetnego, który działa tylko jako przewodnik pośredniczący w wymianie elektronów, np. Pt, Pd, Au, zanurzonego do roztworu zawierającego drobiny w postaci utlenionej i zredukowanej, np.  $\text{Pt}(\text{s})|\text{MnO}_4^-(\text{aq}), \text{Mn}^{2+}$ .

Równanie reakcji potencjałotwórczej tego półogniwa, a także wyrażenie na potencjał podano w punkcie 6.2.

Do półogniw typu redoks zalicza się również półogniwa gazowe. Jednym z reagentów w układzie jest gaz, którym omywana jest elektroda wykonana z metalu szlachetnego. Opisane wcześniej półogniwo wodorowe jest tu najlepszym przykładem. Innym przykładem może być półogniwo chlorowe:  $\text{Pt}(\text{s})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Cl}^-$ , w którym przebiega następująca reakcja:



Potencjał tego półogniwa dla ogólnego przypadku można opisać następującym wyrażeniem:

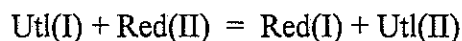
$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,358 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}}$$

Elektrody gazowe są odwracalne względem „materiału” elektrody (w powyższym przykładzie – względem  $\text{Cl}_2$ ) i z tego powodu są często zaliczane również do elektrod pierwszego rodzaju.

#### 6.4. OGNIWA GALWANICZNE

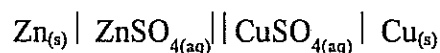
Jeżeli elektrody metaliczne dwóch półogniw zewrzeć przewodnikiem elektrycznym, natomiast roztwory znajdujące się w obu naczyniach połączyć za pomocą klucza elektrolitycznego umożliwiającego przepływ jonów, natomiast utrudniającego mieszanie elektrolitów półogniw, to otrzyma się ogniwo. W ogniwie tym będą przebiegać opisywane w punktach 6.2 i 6.3 procesy chemiczne, które wywołają przepływ prądu elektrycznego.

Ogniwa, w których zachodzi przemiana energii chemicznej, której źródłem są samorzutnie biegnące reakcje na elektrodach, na energię elektryczną, noszą nazwę ogniw galwanicznych. Ogólną reakcję utleniania-redukcji, która przebiega w ogniwie można przedstawić następującym równaniem, będącym sumą równań chemicznych zachodzących w półogniwach:

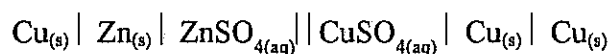


Kierunki procesów na poszczególnych elektrodach, jak i w całym ogniwie zależą od wartości potencjałów elektrodowych, wynikających ze wzoru Nernsta, obu półogniw.

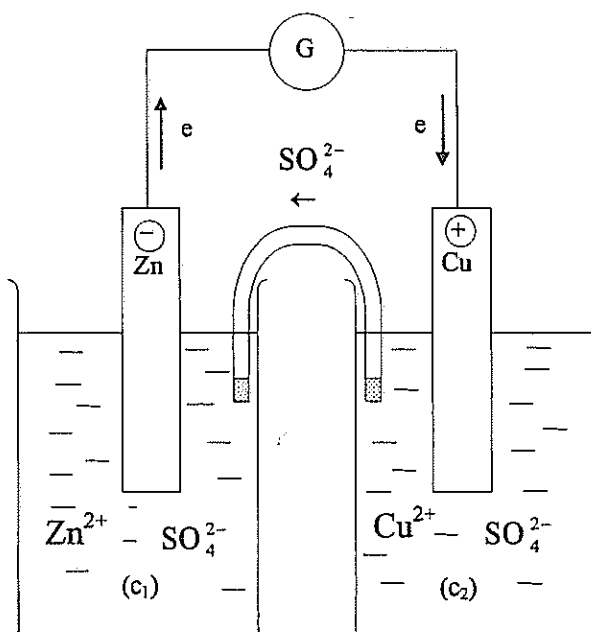
Poniżej zostanie omówione działanie ogniwa składającego się z półogniwa cynkowego i miedziowego, tzw. ogniwa Daniella (rys. 6.1). Ogniwo to można opisać schematem:



Pełny zapis schematu ogniwa powinien zawierać jeszcze rodzaj metalicznych przewodników wyprowadzających (np. z przewodów miedzianych), ponieważ na granicy faz  $\text{Cu}_{(s)} \mid \text{Zn}_{(s)}$  również występuje różnica potencjałów:



Pojedyncze kreski pionowe, jak wspomniano wyżej, oznaczają granicę faz (w tym przypadku: metal – roztwór), dwie kreski pionowe oznaczają granicę zetknięcia roztworów elektrolitów np. za pomocą klucza elektrolitycznego.



Rys. 6.1. Schemat ogniwa Daniella

Pomiędzy przewodnikami wyprowadzającymi w ogniwie wystąpi różnica potencjałów oznaczana symbolem  $E$  (jednostka w układzie SI: [V]), tzw. różnica potencjałów elektrycznych



ogniwa galwanicznego. Jest to różnica potencjałów elektrycznych między przewodnikiem metalicznym dołączonym do prawej elektrody w schemacie ogniwa, a takim samym przewodnikiem dołączonym do elektrody lewej. Różnica potencjałów  $E$  zmienia się podczas pracy ogniwa.

Wielkością charakteryzującą dane ogniwo jest jego siła elektromotoryczna ( $SEM$ ) (jednostka w układzie SI: [V]). Siła elektromotoryczna ogniwa galwanicznego jest graniczną wartością  $E$ , gdy prąd płynący przez obwód zewnętrzny ogniwa jest równy zeru, a wszystkie lokalne równowagi przeniesienia ładunku przez granice faz przedstawione w schemacie ogniwa (z wyjątkiem zetknięcia na granicy elektrolit–elektrolit) i lokalne równowagi chemiczne wewnątrz faz są ustalone (równowagowe). Przybliżoną wartość  $SEM$  można zmierzyć przy użyciu woltomierza o wysokiej oporności właściwej (pobierającego znikomy prąd) lub też jeszcze lepiej stosując metodę kompensacyjną Poggendorfa (pomiar bezprądowy w układzie mostkowym).

Na wartość  $SEM$  wpływa nie tylko skok potencjałów na granicy zetknięcia elektrod metalowych z elektrolitami półogniw, ale również skok potencjałów na granicach wszystkich faz obecnych w ogniwie, np. skok potencjału na granicy elektroda metaliczna – metaliczny przewodnik wyprowadzający, czy różnica potencjałów powstająca w miejscu zetknięcia roztworów (tzw. potencjał dyfuzyjny) (w przedstawionym na rys. 6.1 ogniwie jest to granica: roztwór kłucza elektrolitycznego – roztwory  $ZnSO_4$  i  $CuSO_4$ ). Ten ostatni skok potencjałów w dużej mierze można wyeliminować przez zastosowanie do napełnienia kłucza elektrolitycznego roztworu elektrolitu o jednakowej ruchliwości kationu i anionu, np.  $KCl$ , czy  $NH_4NO_3$ .

Zastanówmy się nad przebiegiem procesów elektrodowych zachodzących w ogniwie Daniella. Dla uproszczenia założmy, że roztwory wodne siarczanu(VI) miedzi(II) oraz siarczanu(VI) cynku mają jednakowe stężenia ( $C_1 = C_2 = 1M$ ). Reakcje potencjałotwórcze na obu elektrodach są następujące:  $Zn^{2+} + 2e = Zn$ ,  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ . Kierunek reakcji zachodzących na elektrodach nie jest na razie znany i zostanie sprecyzowany dopiero po określeniu znaku elektrod. Potencjał elektrody miedzianej wynikający ze wzoru Nernsta, obliczony dla temperatury  $25^\circ C$ , jest następujący:

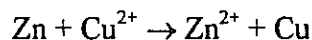
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Cu^{2+}] = 0,338V$$

natomiast potencjał elektrody cynkowej:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,763 \text{ V}$$

Porównanie obu wartości  $E$  wskazuje, że niższy potencjał ma elektroda cynkowa, a zatem w tym półogniwie będzie zachodził proces utleniania:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ . Półogniwo cynkowe będzie w tym układzie elektrodą ujemną, tzw. anodą. W efekcie elektroda cynkowa będzie ulegała stopniowemu rozтворzeniu. Uwolnione elektrony będą przepływać przez zewnętrzny obwód do półogniwa miedziowego, a jednocześnie przez klucz elektrolityczny będzie następował przepływ jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  do półogniwa cynkowego, niezbędny dla zbilansowania ładunku.

Półogniwo miedziane o wyższej wartości potencjału w tym ogniwie, jest elektrodą dodatnią, tzw. katodą. Zachodzi na niej proces redukcji, w którym zostają zużyte elektrony uwolnione w procesie utleniania na elektrodzie cynkowej. Zachodzi więc następujący proces elektrodowy:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ . W efekcie masa elektrody wzrasta wskutek osadzającej się miedzi. Sumaryczna reakcja zachodząca w rozpatrywanym ogniwie jest następująca:

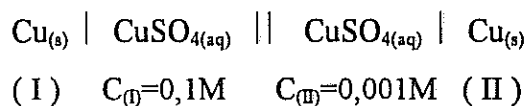


Siła elektromotoryczna ogniwa ma wartość dodatnią i wynika z różnicy potencjałów obu elektrod – od wyższego potencjału odejmuje się mniejszy. W omawianym  $SEM = 1,101 \text{ [V]}$ :

$$SEM = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,338 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,101 \text{ V}$$

Ogniwa galwaniczne, w których różnica potencjałów elektrycznych  $E$  jest wynikiem różnicy stężenia roztworów elektrolitów w półogniwach noszą nazwę ogniw stężeniowych.

Poniżej podano przykładowo schemat takiego ogniwa:

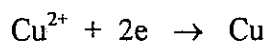


Potencjały obu półogniw miedziowych, w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ , będą następujące:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{(I)} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \log 0,1 = 0,338 - 0,0295 = 0,3085 \text{ [V]}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{(II)} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \log 0,001 = 0,338 - 0,0885 = 0,2495 \text{ [V]}$$

Jak widać elektroda (I) ma wyższą wartość potencjału, jest zatem elektrodą dodatnią, na której przebiega reakcja redukcji:



natomiast elektroda (II), o niższej wartości potencjału, jest elektrodą ujemną, na której zachodzi reakcja utleniania:



Siła elektromotoryczna tego ogniwa jest niewielka i wynosi  $SEM = 0,059$  [V]:

$$SEM = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{(I)} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{(II)} = \frac{0,059}{2} \cdot (\log 0,1 - \log 0,001) = \frac{0,059}{2} \cdot (-1 + 3) = 0,059$$
 [V]

Ogniwo takie będzie działać do momentu wyrównania stężenia  $\text{CuSO}_4$  w obu półogniwach.

### 6.5. KIERUNEK REAKCJI UTLENIANIA – REDUKCJI

Na wybranym przykładzie zostanie omówiona zależność kierunku reakcji utleniania–redukcji od stężenia roztworu.

Przykład

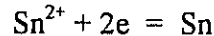
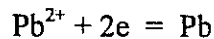
Jaki będzie kierunek reakcji określonej równaniem:  $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} = \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$  jeżeli:

- stężenie  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 1\text{M}$ ,
- stężenie  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1\text{M}$ , a stężenie  $[\text{Sn}^{2+}] = 1\text{M}$ .

Wartości potencjałów standardowych półogniw  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  oraz  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  podano w tabeli 6.1.

Rozwiązanie:

W układzie możliwe są reakcje półwkowe:



Tym reakcjom odpowiadają następujące wyrażenia na potencjał, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ :

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Pb}^{2+}]$$

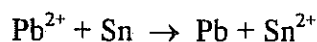
$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Sn}^{2+}]$$

wariant a):

Po podstawieniu danych otrzymuje się:  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126$  [V],  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,141$  [V].

Ponieważ potencjał elektrody ołowiowej ma wyższą wartość, więc jony ołowiu(II) ulegną redukcji:  $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ , natomiast cyna ulegnie utlenieniu:  $\text{Sn} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ .

W układzie przebiegnie zatem następująca reakcja będąca sumą reakcji półwkowych:



Kierunek tej reakcji jest zgodny z wynikającym z porównania potencjałów standardowych półogniwa ołowiowego i cynowego.

wariant b):

Po podstawieniu danych otrzymuje się:  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,156$  [V],  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,141$  [V].

W tym układzie z kolei potencjał elektrody cynowej ma wyższą wartość więc jony cyny(II) zostaną zredukowane:  $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$ , a ołów ulegnie utlenieniu:  $\text{Pb} - 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ . Sumaryczna reakcja, która przebiegnie:  $\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$  wskazuje, że kierunek reakcji uległ odwróceniu.

## 6.6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 6.6.1. Wypieranie wodoru z kwasów za pomocą metali

Do probówki zawierającej 10 kropli 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wrzucić kawałek cynku lub magnezu. Zwrócić uwagę na wydzielanie gazu i intensywność reakcji. Napisać równania przebiegającej reakcji w postaci jonowej i cząsteczkowej. Które z jonów uczestniczących w reakcji pełnią rolę utleniacza i reduktora?

### 6.6.2. Wypieranie wodoru z wody za pomocą magnezu

Kilka wiórków magnezu umieścić w probówce i wlać około  $2\text{cm}^3$  wody destylowanej. Zawartość probówki lekko ogrzać na łaźni wodnej. Zaobserwować zachodzące zjawiska. Po ostudzeniu do probówki dodać 2 krople fenoloftaleiny. O czym świadczy pojawiające się różowe zabarwienie roztworu? Napisać równania zachodzących reakcji w postaci jonowej i cząsteczkowej

### 6.6.3. Porównanie zdolności utleniająco–redukujących układów $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$

Do sześciu zagłębień w płytce do reakcji kroplowych wlać po kilka kropli roztworów następujących związków:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ . Do każdego roztworu włożyć niewielkie kawałeczki cynku na około 5 minut. Zaobserwować zachodzące zjawiska. Napisać jonowo przebiegające reakcje oraz wskazać utleniacz i reduktor.

Przy użyciu tych samych roztworów przeprowadzić analogiczne doświadczenia z żelazem, ołowiem oraz miedzią. Zanotować, w których przypadkach zachodzą reakcje. Napisać te reakcje w postaci jonowej, wskazać utleniacz i reduktor. Wyniki wszystkich doświadczeń przedstawić w tabeli i przedyskutować je w oparciu o porównanie wartości potencjałów standardowych układów  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ .

### 6.6.4. Wypieranie rtęci z roztworu jej soli za pomocą miedzi

Na blaszkę miedzianą oczyszczoną uprzednio papierem ściernym nanieść 1 kroplę wodnego roztworu azotanu(V) rtęci(II),  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Po kilku minutach blaszkę opłukać wodą bieżącą i wypolerować bibułą. Zanotować zmiany jakie zaszły na powierzchni blaszki

miedzianej. Napisać jonowo przebiegającą reakcję oraz wskazać utleniacz i reduktor.

#### 6.6.5. Roztworzenie miedzi w kwasie utleniającym

W próbówce umieścić kawałeczek blaszki miedzianej, dodać około 2cm<sup>3</sup> roztworu 2M HNO<sub>3</sub>. Jeżeli reakcja nie zachodzi na zimno, próbkę ostrożnie ogrzać pod wyciągiem na łaźni wodnej. Obserwować zmiany zachodzące w próbówce (jony Cu<sup>2+</sup> w roztworze mają niebieskie zabarwienie, a wydzielający się gazowy NO<sub>2</sub> – czerwono-brunatne). Reakcja przebiega dalej samorzutnie, zwłaszcza jeżeli dodatkowo dodać kilka kropli stężonego kwasu azotowego. Napisać równanie zachodzącej reakcji w postaci jonowej i cząsteczkowej. Przy pisaniu reakcji należy wziąć pod uwagę fakt, że powstaje w rzeczywistości NO, który utlenia się dopiero tlenem powietrza do NO<sub>2</sub>. Wskazać utleniacz i reduktor.

#### 6.6.6. Porównanie zdolności utleniająco–redukcujących układów X<sub>2</sub>/2X<sup>-</sup> fluorowców

W siedmiu próbkach przeprowadzić następujące reakcje używając po 2cm<sup>3</sup> wodnego roztworu soli fluorowca: a) KCl + Br<sub>2(aq)</sub>, b) KCl + I<sub>2(aq)</sub>, c) KBr + Cl<sub>2(aq)</sub>, d) KBr + I<sub>2(aq)</sub>, e) KI + Cl<sub>2(aq)</sub>, f) KI + Br<sub>2(aq)</sub>. Przed rozpoczęciem wkrapiania Cl<sub>2(aq)</sub>, Br<sub>2(aq)</sub>, oraz I<sub>2(aq)</sub> w próbkach umieścić po 10 kropli chloroformu (w celu lepszego zrozumienia obserwowanych zjawisk w dwóch dodatkowych próbkach umieścić po 2-3 krople chloroformu i dodać po 1 kropli Br<sub>2(aq)</sub>, oraz I<sub>2(aq)</sub>, żeby stwierdzić jaką barwę przyjmują chloroformowe roztwory bromu i jodu). Roztwory wodne fluorowców dodawać kroplami wstrząsając często zawartością próbki. Obserwować zabarwienie warstwy chloroformowej. Jaka jest kolejność wzajemnego wypierania fluorowców z roztworów ich soli? Napisać jonowo odpowiednie reakcje. Przedyskutować osiągnięte wyniki w oparciu o porównanie standardowych potencjałów odpowiednich reakcji elektrodowych.

#### 6.6.7. Wpływ odczynu środowiska na zachodzenie reakcji utleniania–redukcji

W statywie ustawić w rzędzie osiem próbek. W pierwszych dwóch próbkach umieścić po kawałeczku metalicznej miedzi, w trzeciej i czwartej – po 5 kropli roztworu 0,2M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, w piątej i szóstej – po 5 kropli roztworu 0,25M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a w ostatnich dwóch – po 5 kropli roztworu 0,1M KI. Do nieparzystych próbek dodać po 5 kropli roztworu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (środowisko kwaśne), a do parzystych próbek dodać po 5 kropli roztworu 2M NaOH (środowisko zasadowe). Następnie do próbek dodać roztworu odczynnika utleniającego: do pierwszych czterech próbek – po 10 kropli roztworu 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, do piątej i

szóstej – po 1 kropli roztworu 0,1M  $\text{KMnO}_4$ , a do siódmej i ósmej – po 1 kropli roztworu 0,5M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Porównać wyniki reakcji w środowisku kwaśnym i alkalicznym dla kolejnych par próbek. Jeżeli reakcja nie zachodzi na zimno próbówki ogrzać na łaźni wodnej. Zanotować w jakim środowisku zachodzą reakcje:

- a) utleniania  $\text{Cu}^0$  do  $\text{Cu}^{2+}$  (zmiana zabarwienia roztworu na niebieską),
- b) utleniania kationu  $\text{Cr}^{3+}$  do anionu  $\text{CrO}_4^{2-}$  (zmiana zabarwienia roztworu na żółtą),
- c) utleniania anionu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  do  $\text{CO}_2$  (odbarwienie roztworu  $\text{KMnO}_4$ , wydzielanie pęcherzyków  $\text{CO}_2$ ),
- d) utleniania anionu  $\text{I}^-$  do  $\text{I}_2$  (roztwór przyjmuje barwę brunatną).

Uzgodnić współczynniki stechiometryczne dla zachodzących reakcji i na tej podstawie uzasadnić wyniki przeprowadzonych doświadczeń.

#### 6.6.8. Wpływ odczynu środowiska na przebieg reakcji utleniania–redukcji

Do trzech próbek dodać po około  $0,5\text{cm}^3$  roztworu 0,1M  $\text{KMnO}_4$ . Następnie do pierwszej próbki wlać około  $1\text{cm}^3$  roztworu 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , do drugiej – około  $5\text{cm}^3$  wody destylowanej, a do trzeciej – około  $1\text{cm}^3$  roztworu 2M  $\text{NaOH}$ . Do każdej próbki dodać po szczypcie stałego azotanu(III) potasu ( $\text{KNO}_2$ ) lub sodu ( $\text{NaNO}_2$ ). Zawartość próbek wstrząsnąć. Szybkość reakcji można zwiększyć poprzez ogrzewanie próbek na łaźni wodnej.

W wyniku zachodzących reakcji następuje zmiana zabarwienia roztworów z fioletowego (barwa anionu  $\text{MnO}_4^-$ ): na zielone (barwa anionu  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), brunatne (wytrącający się  $\text{MnO}_2$ ) lub słabo różowe charakterystyczne dla kationu  $\text{Mn}^{2+}$ . Podczas reakcji anion  $\text{NO}_2^-$  utlenia się do anionu  $\text{NO}_3^-$ .

Na podstawie obserwacji zmian jakie zaszły w poszczególnych próbkach zaproponować równania zachodzących reakcji i wyciągnąć wnioski.

#### 6.6.9. Zależność kierunku reakcji utleniania–redukcji od odczynu środowiska

W próbce umieścić 5 kropli roztworu 1%  $\text{KI}_3$  ( $\text{I}_2$  w roztworze  $\text{KI}$ ). Zanotować barwę roztworu  $\text{KI}_3$ . Następnie dodać 5 kropli roztworu 0,3M  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  (lub  $\text{NaAsO}_2$ ). Roztwór w próbce powinien mieć odczyn alkaliczny. Obserwować zmianę zabarwienia spowodowaną utlenianiem arsenianu(III) do arsenianu(V).

Do otrzymanego roztworu dodawać kroplami roztwór 2M  $\text{HCl}$  do momentu wyraźnej zmiany zabarwienia (wystarczy 2–3 krople kwasu) spowodowaną odwróceniem kierunku

reakcji.

Napisać równania zachodzących reakcji w postaci jonowej. W oparciu o wartości potencjałów standardowych dla układów  $\text{AsO}_3^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$  oraz  $\text{I}^-/\text{I}_2$  przedyskutować wyniki doświadczeń.

#### 6.6.10. Ogniwa galwaniczne

Z oczyszczonych papierem ściernym płytek: cynkowej (Zn), ołowianej (Pb) i miedzianej (Cu) oraz 1M roztworów  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{CuSO}_4$  sporządzić półogniwa typu  $\text{Me}/\text{Me}^{2+}$ . Półogniwa połączyć kluczem elektrolitycznym napełnionym roztworem 0,1M KCl, a elektrody metaliczne – z woltomierzem za pomocą przewodów elektrycznych. Zmierzyć napięcie każdego z trzech możliwych do otrzymania ogniw i porównać z obliczoną wartością siły elektromotorycznej (SEM). Narysować schematy ogniw oraz zaznaczyć katodę(+) i anodę(-). Napisać reakcje zachodzące na elektrodach i sumaryczną reakcję przebiegającą w każdym ogniwie.

#### 6.6.11. Ogniwo stężeniowe

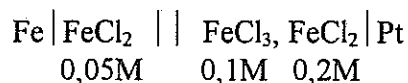
Dwie elektrody miedziane zanurzyć w roztworach  $\text{CuSO}_4$  – pierwszą w roztworze o stężeniu 1M, drugą w roztworze o stężeniu 0,01M. Roztwory połączyć kluczem elektrolitycznym wypełnionym roztworem 0,1M KCl, a elektrody – z woltomierzem. Zmierzyć napięcie otrzymanego ogniwa i porównać z obliczoną wartością siły elektromotorycznej (SEM). Narysować schemat ogniwa, zaznaczyć katodę(+) i anodę(-). Napisać reakcje zachodzące na elektrodach. Jak długo takie ogniwo może pracować?

### 6.7. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Posługując się metodą elektronowo-jonową dobrać współczynniki w następujących reakcjach redoks. Wskazać utleniacz, reduktor oraz środowisko reakcji, dodać brakujące reagenty:

- $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{CNS}^- + \text{N}_2$
- $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnO}_2$
- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4$
- $\text{Zn} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2$
- $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_2$

2. Obliczyć SEM ogniwa opisanego następującym schematem (w temperaturze 25°C):



jeżeli odpowiednie potencjały normalne wynoszą:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,441 \text{ [V]}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,771 \text{ [V]}.$$

Obliczyć wartości potencjałów elektrod, podać reakcje zachodzące na elektrodach oraz zaznaczyć znaki elektrod. Jaka sumaryczna reakcja przebiega w tym ogniwie?

### 6.8. LITERATURA POLECANA

1. W. Gorzelany, H. Słaby, A. Śliwa, J. Terpiłowski, J. Wojciechowska „Obliczenia Chemiczne, Zbiór Zadań z Chemii Ogólnej i Analitycznej Nieorganicznej” (pod redakcją Alfreda Śliwy), wyd.2, PWN, Warszawa 1987.
2. H. Całus, „Podstawy Obliczeń Chemicznych” wyd.8, WNT, Warszawa 1983.
3. K. Juszczak, J. Nieniewska, „Ćwiczenia Rachunkowe z Chemii Ogólnej” (Wybrane Zagadnienia), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
4. W. Ufnalski, „Elementy Elektrochemii”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
5. W. Ufnalski, „Podstawy Obliczeń Chemicznych z Programami Komputerowymi”, WNT, Warszawa 1999.



## 7. OCZYSZCZANIE I ROZDZIELANIE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ KRYSTALIZACJI

### 7.1. WSTĘP

W wyniku reakcji syntezy związków chemicznych otrzymuje się najczęściej mieszaniny, w których oprócz właściwego produktu występują również nie przereagowane substraty oraz produkty reakcji ubocznych. Jednym z podstawowych problemów występujących w praktyce przemysłowej czy laboratoryjnej jest więc wyodrębnianie produktów reakcji i otrzymanie ich w postaci chemicznie czystej. Do rozdzielania i oczyszczania substancji stosuje się szereg metod takich jak: krystalizacja, destylacja, chromatografia, ekstrakcja, sublimacja. Przy czym najbardziej uniwersalne i najczęściej stosowane są dwie pierwsze metody. Poniżej zostanie omówiona krystalizacja, jedna z najważniejszych metod rozdzielania i oczyszczania substancji stałych.

Krystalizacja to zjawisko polegające na wydzieleniu fazy krystalicznej z fazy ciekłej w wyniku: ochłodzenia układu, odparowania rozpuszczalnika (bądź obu tych procesów razem), a także powstania nowego związku o małej rozpuszczalności po dodaniu substancji, która reaguje ze składnikami roztworu bądź zmniejsza rozpuszczalność znajdujących się w układzie substancji. Celem krystalizacji jest wyodrębnienie ciała stałego z roztworu w postaci możliwie czystej.

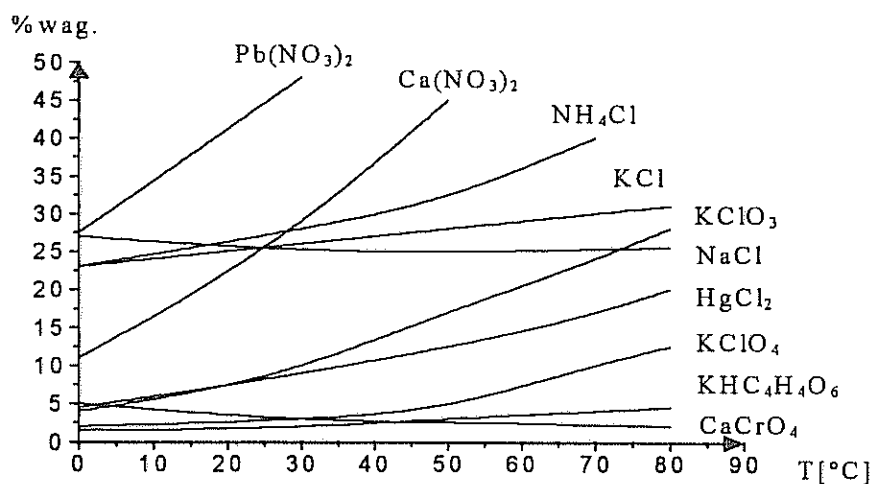
### 7.2. ROZDZIELANIE SUBSTANCJI PRZEZ KRYSTALIZACJĘ

Podstawą rozdzielania substancji przez krystalizację jest wykorzystywanie różnicy rozpuszczalności poszczególnych składników mieszaniny w wybranym rozpuszczalniku. W przypadku substancji nieorganicznych najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem jest woda. Krystalizacja jest jedną z metod, którą można zastosować do rozdzielania mieszanin substancji stałych. Polega ona na przeprowadzeniu mieszaniny do fazy ciekłej, a następnie wydzieleniu interesującego nas składnika w postaci stałej. W zależności od charakteru mieszaniny mogą być stosowane dwa sposoby postępowania:

- jeśli rozdzielana mieszanina jest stopem dwóch lub większej liczby substancji zdolnych do krystalizacji w zbliżonych warunkach - prowadzimy krystalizację za stopu,
- jeśli rozdzielana mieszanina jest, lub może być roztworem jednej lub kilku substancji w ciekłym rozpuszczalniku (temperatura krzepnięcia rozpuszczalnika musi być niższa od temperatury krzepnięcia rozpuszczonych w niej składników) - prowadzimy krystalizację z rozpuszczalnika.

Krystalizacja jest metodą bardzo często stosowaną zarówno w skali laboratoryjnej jak i w przemyśle do rozdzielania mieszanin stałych (wydzielenie składnika głównego) a także do oczyszczania substancji (usuwanie zanieczyszczeń). W niniejszym ćwiczeniu zajmiemy się rozdzielaniem mieszaniny dwóch soli nieorganicznych metodą krystalizacji z rozpuszczalnika.

**Rozpuszczalność** określonej substancji definiowana jest jako największa jej ilość, możliwa do rozpuszczenia w określonej ilości rozpuszczalnika oraz temperaturze, do uzyskania roztworu nasyconego. Wyrażana jest w jednostkach stężenia, najczęściej w % wagowych lub g/100g rozpuszczalnika.



Rys. 7.1. Zależność rozpuszczalności od temperatury dla wybranych soli

**Roztworem nasyconym** danej substancji nazywamy taki roztwór, który w określonej temperaturze pozostaje w równowadze z fazą stałą.

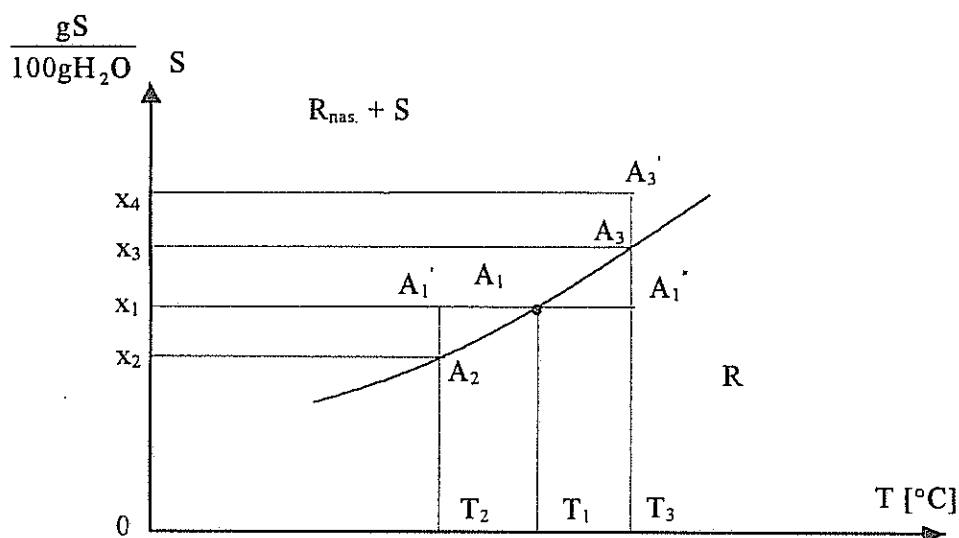
Rozpuszczalność różnych substancji krystalicznych w wodzie waha się w bardzo szerokich granicach, od wartości bliskich zero dla bardzo trudno rozpuszczalnych substancji (np. AgCl  $1,43 \cdot 10^{-4}$  g/100g H<sub>2</sub>O), kilku do kilkudziesięciu gramów dla większości substancji, aż do kilkuset gramów w 100 g H<sub>2</sub>O (np. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> - 209,9 g w 25°C i 342,3 g w 50°C). W większości przypadków rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury. Zależność rozpuszczalności od temperatury dla kilku pospolitych soli przedstawiono na rys. 7.1.

Zarówno różnice rozpuszczalności substancji jak i zmiany rozpuszczalności spowodowane zmianą temperatury wykorzystuje się do celów rozdzielania i oczyszczania substancji.

Na rysunku 7.2 przedstawiono krzywą rozpuszczalności pewnej substancji S w układzie

współrzędnych: temperatura - ilość gramów substancji przypadająca na 100g H<sub>2</sub>O. Krzywa rozpuszczalności jest zbiorem punktów odpowiadających roztworowi nasyconemu substancji S, w danej temperaturze. Powierzchnia poniżej krzywej rozpuszczalności reprezentuje jednofazowy obszar roztworów nienasyconych (R) względem substancji S. Obszar powyżej krzywej rozpuszczalności reprezentuje wszystkie składy, dla których w stanie równowagi występują obok siebie dwie fazy - substancja stała S oraz jej roztwór nasycony (R<sub>nas.</sub>) w danej temperaturze, określony krzywą rozpuszczalności.

Składy te są równoważne składom roztworów przesyconych.



Rys. 7.2. Krzywa rozpuszczalności składnika S w funkcji temperatury

**Roztworem przesyconym** nazwiemy metastabilny roztwór, w którym stężenie składnika jest większe niż jego rozpuszczalność w danej temperaturze. Stan przesyconia jest stanem metastabilnym (nietrwałym), w którym nie nastąpiło jeszcze wydzielenie fazy stałej. W praktyce często mamy do czynienia z roztworami przesyconymi. Krystalizację z takiego roztworu wymusza się najczęściej przez wprowadzenie zarodków krystalizacji, czyli kilku kryształów danej substancji lub poprzez działania mechaniczne - np. pocierając bagietką ścianki naczynia.

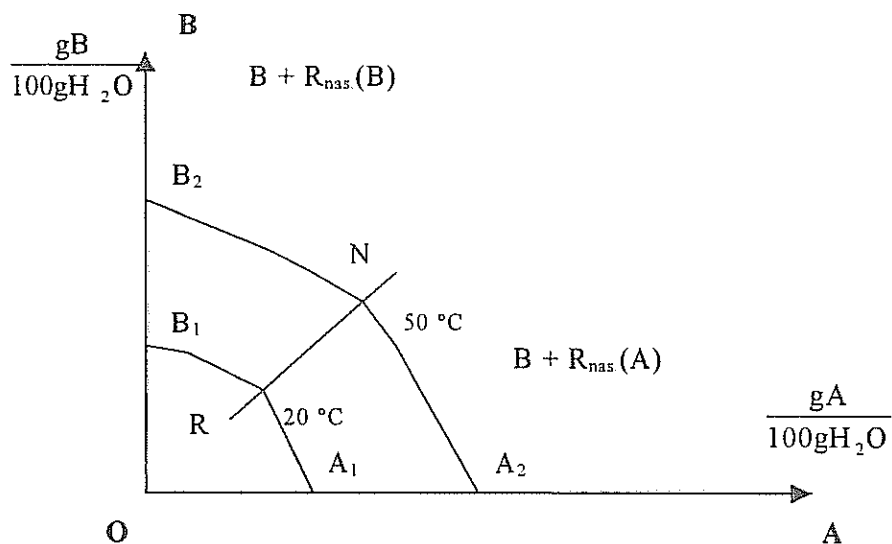
Przedstawiony powyżej wykres umożliwia ilościową ocenę składu poszczególnych faz oraz interpretację przemian jakie zachodzą w trakcie np. zatężania czy oziębiania. Punkt A<sub>1</sub> na krzywej rozpuszczalności odpowiada roztworowi nasyconemu w temperaturze T<sub>1</sub>, w którym na 100g

wody przypada  $x_1$  gramów rozpuszczonej substancji S. Obniżenie temperatury od  $T_1$  do  $T_2$  spowoduje przesunięcie stanu układu do punktu  $A_1'$ . Punkt ten reprezentuje układ dwufazowy: roztwór nasycony o stężeniu substancji rozpuszczonej  $x_2$  oraz ciało stałe S. Zatem obniżenie temperatury spowoduje obniżenie rozpuszczalności z  $x_1$  do  $x_2$  w wyniku czego  $(x_1 - x_2)$  gramów substancji S wydzieli się w postaci osadu (w układzie modelowym tzn. ze 100g wody, lub jej odpowiednia wielokrotność wynikająca z wielkości konkretnego układu). Podwyższenie temperatury od  $T_1$  do  $T_3$  spowoduje wzrost rozpuszczalności do wartości  $x_3$  - roztwór staje się nienasycony a jego stężenie reprezentuje punkt  $A_1''$ .

Wydzielenie substancji przez krystalizację można osiągnąć nie tylko przez obniżenie temperatury, ale również przez odparowanie części rozpuszczalnika. W takim przypadku, przy tej samej zawartości substancji rozpuszczonej w układzie jej stężenie odpowiednio wzrośnie i jeśli zostanie przekroczona rozpuszczalność w danych warunkach, część substancji zostanie wydzielona w postaci kryształów. Tak np. odparowując w temperaturze  $T_3$  połowę wody znajdującej się w roztworze o stężeniu  $x_1$  (punkt  $A_1''$ ), uzyska się układ o składzie odpowiadającym punktowi  $A_3'$ . Po dojściu do stanu równowagi, w układzie będzie się znajdował roztwór nasycony o stężeniu  $x_3$  (punkt  $A_3$ ) oraz  $0,5 \cdot (x_1 - x_3)$  gramów wykrystalizowanej substancji. Współczynnik 0,5 wynika z dwukrotnego zmniejszenia ilości wody w układzie. Dalszą ilość substancji można wydzielić przez oziębienie, np. do temperatury  $T_2$ .

Bardziej skomplikowane zależności występują wówczas, gdy mamy do czynienia z mieszaniną dwu lub większej liczby składników. Rozpuszczalność każdego z nich jest zależna zarówno od rodzaju jak i stężenia pozostałych soli oraz temperatury. W takich przypadkach korzystamy z wykresów rozpuszczalności jednej substancji jako funkcji stężenia drugiej przy ustalonej temperaturze, czyli tzw. izoterm rozpuszczalności. Na rysunku 7.3. przedstawiono izoterm rozpuszczalności substancji krystalicznych A i B.

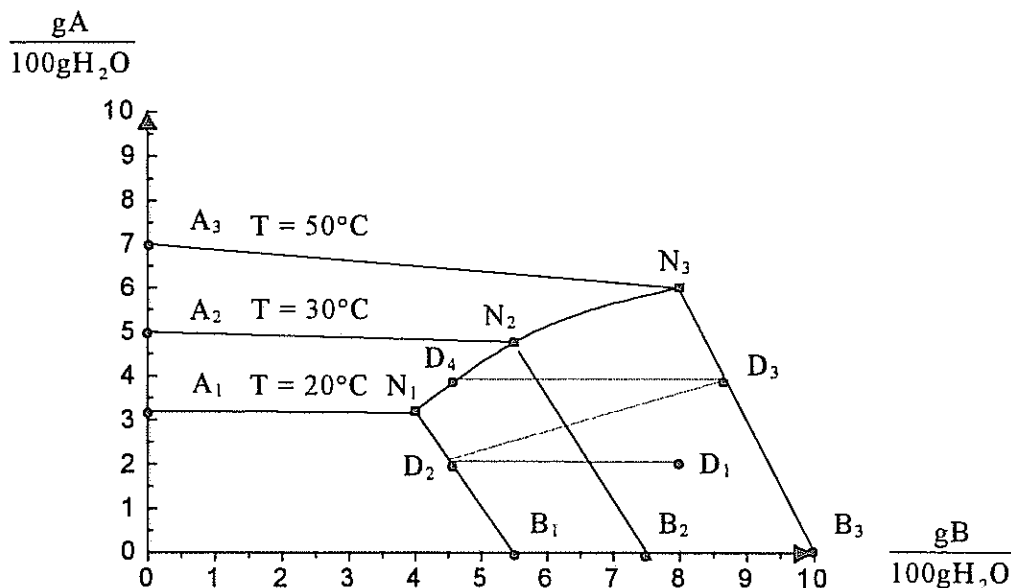
W rzeczywistości wykres taki jest wykresem przestrzennym, trójwymiarowym, o trzech osiach – stężenie składnika A, stężenie składnika B, temperatura T. Prezentowane izoterm rozpuszczalności powstają poprzez rzutowanie linii powstałych w wyniku przecięcia tego wykresu płaszczyznami prostopadłymi do osi temperatury na płaszczyznę składów (A-O-B).



Rys. 7.3. Izoterm rozpuszczalności dla układu dwuskładnikowego A i B

Punkty  $A_1$  i  $B_1$  leżące na osiach odpowiadają rozpuszczalności czystych składników w wodzie. Poniżej izoterm rozpuszczalności znajduje się obszar roztworów nienasyconych (R). Odcinek B-N odpowiada roztworom nasyconym względem składnika B, a odcinek N-A roztworom nasyconym względem składnika A. Punkt N jest punktem, w którym osiągamy nasycenie roztworu względem obu składników. Obszary występowania układów dwufazowych ciało stałe - roztwór nasycony (R) zaznaczono na wykresie. Zwykle na jednym wykresie umieszcza się kilka izoterm.

Rozpatrzmy możliwość rozdzielenia przez krystalizację mieszaniny dwóch substancji A i B. Rozpuszczalność substancji A w temperaturze 20, 30 i 50°C (patrz rysunek 7.4.) wynosi odpowiednio – 3,5, 5,0 i 7,0 g/100g  $H_2O$  (punkty  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  na wykresie). Rozpuszczalność substancji B w tych samych temperaturach wynosi odpowiednio 5,5, 7,5, i 10,0 g/100g  $H_2O$  (punkty  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ). Weźmy mieszaninę składającą się z 2g substancji A i 8g substancji B. W 100g wody mieszanina ta jest całkowicie rozpuszczalna już w temperaturze około 40°C (punkt  $D_1$ ). Po oziębieniu do temperatury 20°C wydzielili się z niej  $8 - 4,5 = 3,5$  g substancji B, gdyż w tej temperaturze, przy obecności 2g substancji A w roztworze rozpuszczalność substancji B wynosi 4,5g/100g  $H_2O$  (punkt  $D_2$ ).



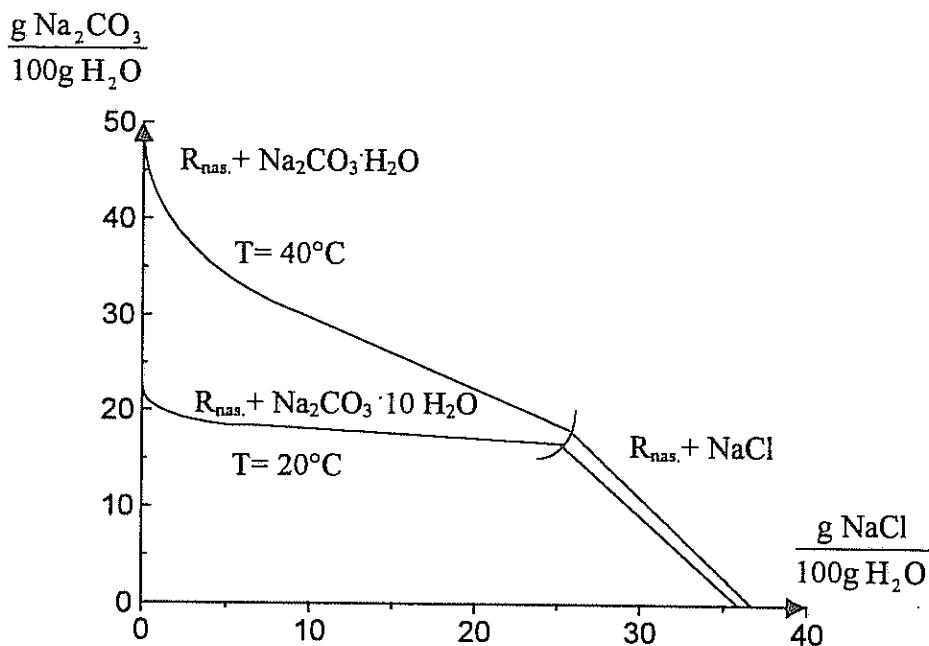
Rys. 7.4. Przebieg krystalizacji w układzie dwuskładnikowym

Po oddzieleniu kryształów substancji B od roztworu można jeszcze z niego odparować 50g wody, czyli zateńczyć roztwór dwukrotnie (do punktu  $D_3$ ) w celu ponownego przeprowadzenia krystalizacji. Aby uzyskać wydzielenie czystej substancji B można roztwór oziębiać tylko do temperatury odpowiadającej punktowi  $D_4$ , leżącemu na linii nasycenia względem obu składników. Dalsze oziębianie spowodowałoby wydzielanie się obu składników A i B równocześnie (wzdłuż linii  $N_1-N_3$ ), aż do osiągnięcia temperatury  $20^\circ\text{C}$  w punkcie  $N_1$ . Uwzględniając zmniejszoną ilość rozpuszczalnika (odparowaną część wody) obliczamy, że przejście z punktu  $D_3$  do  $D_4$  wiąże się z wydzieleniem dalszych  $(9,0 - 4,5)/2 = 2,25\text{g}$  substancji B. W mieszaninie pozostanie więc 2g substancji A oraz  $8,00 - 5,75 = 2,25\text{g}$  substancji B.

Na rysunku 7.5 przedstawiono rzeczywiste izotermie rozpuszczalności w układzie:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{NaCl}$ . W przedstawionym przykładzie spotykamy się z pewną komplikacją. Jedną z substancji, a mianowicie węgiel sodu, krystalizuje w postaci hydratów o różnym stopniu uwodnienia. Wymaga to uwzględnienia wody zawartej w solach uwodnionych w bilansie materiałowym procesu oraz korekty stężeń. W praktyce mamy do czynienia bardzo często z takimi układami.

Rozdzielanie i oczyszczanie substancji metodą krystalizacji z roztworu jest skuteczne jedynie wtedy, gdy substancja wydzielana ma wysoki współczynnik temperaturowy rozpuszczalności, czyli gdy występuje duża różnica w rozpuszczalności danej substancji w funkcji temperatury (np.

KClO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - rys. 7.1). W przypadku oczyszczania substancji konieczne jest aby w warunkach, w których prowadzona jest krystalizacja, zanieczyszczenia były lepiej rozpuszczalne niż substancja oczyszczana.



Rys. 7.5. Izotermie rozpuszczalności w układzie NaCl – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Przeważnie stosuje się tę metodę w celu oczyszczenia substancji od niewielkich ilości zanieczyszczeń.

Oczyszczaną substancję rozpuszcza się w możliwie wysokiej temperaturze i możliwie małej ilości rozpuszczalnika, tak aby otrzymać roztwór bliski stanowi nasycenia. Po ewentualnym odsączeniu stałych zanieczyszczeń roztwór oziębia się, co powoduje wydzielenie znacznej części oczyszczanej substancji w postaci krystalicznej. Przy małej ilości substancji zanieczyszczających ich rozpuszczalność w tych warunkach nie zostanie przekroczona, dzięki czemu pozostaną one w roztworze.

### 7.3. OCZYSZCZANIE SUBSTANCJI PRZEZ KRYSTALIZACJĘ

Zastosowanie tej metody do wyodrębnienia danego związku chemicznego z mieszaniny poreakcyjnej jest celowe wtedy, gdy podczas procesu krystalizacji związek ten wydzieli się z roztworu w możliwie największej ilości natomiast zanieczyszczenia pozostaną w roztworze. Wykorzystuje się przy tym różnice w rozpuszczalności oczyszczanego związku i zanieczyszczeń

w specjalnie dobranym do tego celu rozpuszczalniku.

Dobry wynik oczyszczenia i wielkość strat substancji krystalizowanej zależą przede wszystkim od wyboru odpowiedniego rozpuszczalnika, który powinien spełniać następujące warunki:

- a) rozpuszczalnik nie może reagować z substancją krystalizowaną,
- b) powinien dobrze rozpuszczać substancję oczyszczaną na gorąco, a słabo na zimno,
- c) powinien lepiej rozpuszczać zanieczyszczenia niż substancję krystalizowaną,
- d) temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna być niższa od temperatury topnienia substancji oczyszczanej.

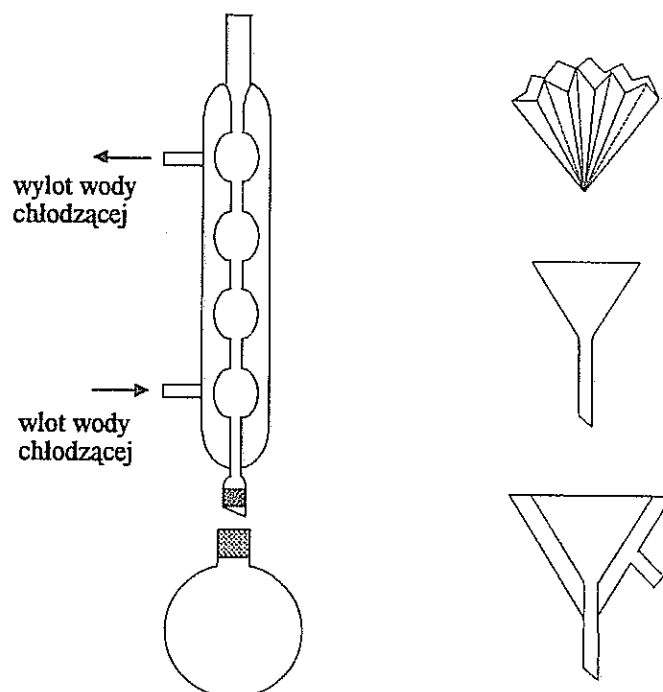
Oczyszczanie substancji na drodze krystalizacji przeprowadza się w następujących pięciu etapach:

1. Rozpuszczenie substancji w możliwie najmniejszej ilości rozpuszczalnika ogrzanego do temperatury wrzenia. W tym celu substancję oczyszczaną umieszcza się w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (rys. 7.6. a, b), dodaje niewielką ilość rozpuszczalnika i ogrzewa kilka minut do wrzenia. W przypadku, gdy substancja nie rozpuściła się całkowicie, przez chłodnicę zwrotną należy wlać dodatkowo niewielką ilość rozpuszczalnika i ponownie ogrzewać do wrzenia. Dodawanie kolejnych porcji rozpuszczalnika powtarza się aż do całkowitego rozpuszczenia oczyszczanej substancji.
2. Usunięcie mechanicznych zanieczyszczeń poprzez przesączenie gorącego roztworu przez sączek karbowany umieszczony w szklanym lejku i płaszczu ogrzewającym do sączenia na gorąco (rys. 7.6. c, d, e).
3. Oziębienie przesącza i wykrystalizowanie substancji.
4. Oddzielenie kryształów od roztworu i wysuszenie ich na powietrzu, w suszarce lub w eksykatorze (warunki suszenia podawane są najczęściej w odpowiednich przepisach preparatywnych).
5. Ocena czystości przekrystalizowanego związku.

Najlepszym sprawdzianem skuteczności wybranej metody oczyszczenia otrzymanego produktu jest oznaczenie jego temperatury topnienia. Temperatura topnienia jest to temperatura, w której pod normalnym ciśnieniem substancja ze stanu stałego przechodzi w ciekły. W przypadku czystych związków przejście to przebiega w wąskim zakresie temperatury i jest dla nich wielkością charakterystyczną. Pomiar temperatury topnienia może być więc stosowany do identyfikacji substancji stałych. Temperatura topnienia zmienia się znacznie w przypadku



obecności zanieczyszczeń i dlatego jest ona ważnym kryterium czystości substancji chemicznej. Niestety nie zawsze możliwe jest zastosowanie tej metody do oceny czystości, ponieważ wiele substancji, w szczególności nieorganicznych, ma wysokie temperatury topnienia, a także wiele substancji rozkłada się zanim nastąpi proces topnienia (lub w trakcie tego procesu). W takich przypadkach konieczne jest zastosowanie innych metod oceny czystości przekrystalizowanego związku; jakościowej i ilościowej analizy chemicznej, a także licznych metod fizykochemicznych.



Rys. 7.6. Zestaw sprzętu stosowanego do krystalizacji: a) chłodnica zwrotna (tzw. kulkowa), b) kolba kulista, c) sączonek karbowany, d) jakościowy lejek szklany, e) metalowy płaszcz ogrzewający do sączenia na gorąco.

## 7.4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 7.4.1. Oczyszczanie technicznego kwasu benzoowego

Podczas zajęć studenci oczyszczają techniczny kwas benzoowy poprzez przekrystalizowanie z wody jako rozpuszczalnika. Na wstępie należy oznaczyć temperaturę topnienia technicznego kwasu benzoowego. Po wykonaniu tego należy w kolbie kulistej o pojemności  $250\text{cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieścić  $10\text{ g}$  oczyszczanego kwasu benzoowego, dodać  $80\text{cm}^3$  wody destylowanej oraz kilka kamyków wrzennych. Kolbę ogrzewać kilka minut do

wrzenia, w wyniku czego część kwasu benzoowego rozpuści się. Następnie przez chłodnicę zwrotną, po odstawieniu na bok czaszy grzejnej, wlewać do kolby niewielkie ilości wody destylowanej (ok. 10-20cm<sup>3</sup>), ogrzewając każdorazowo zawartość kolby do wrzenia. Dodawanie kolejnych porcji wody i ogrzewanie powtarzać aż do całkowitego rozpuszczenia kwasu benzoowego. Z kolei przez chłodnicę zwrotną wlać do kolby jeszcze 50cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ponownie ogrzać mieszaninę do wrzenia. Gorący roztwór szybko przesączyć przez sączek karbowany, umieszczony w szklanym lejku znajdującym się w płaszczu ogrzewającym.

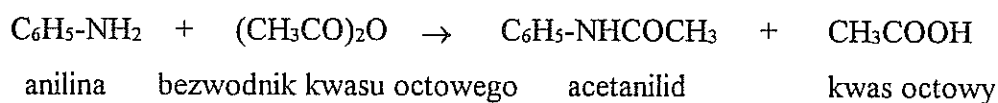
Przesącz ochłodzić. Wydzielone kryształy odsączyć pod próżnią na lejku Büchnera i przemyć dwukrotnie niewielką ilością zimnej wody. Odsączone kryształy przenieść do zważonego uprzednio krystalizatora i wysuszyć w suszarce w temperaturze 80°C.

Otrzymany produkt zważyć, obliczyć wydajność procesu krystalizacji i oznaczyć temperaturę topnienia oczyszczonego związku. W celu oznaczenia temperatury topnienia związek umieszcza się w cienkościennej kapilarze szklanej o średnicy ok. 1mm i długości ok. 5cm, zatopionej z jednego końca, i powoli ogrzewa w specjalnym aparacie, tzw. kriometrze, obserwując przez okular zachodzące zmiany. Szybkość ogrzewania próbki powinna być tak dobrana, aby od temperatury o około 20°C niższej od spodziewanej temperatury topnienia związku szybkość wzrostu temperatury w układzie wynosiła 0,5-2°C/min. Wyznacza się tzw. zakres temperatury topnienia badanej substancji notując temperaturę pojawienia się w kapilarze fazy ciekłej oraz temperaturę, w której nastąpił całkowity zanik fazy stałej. Dla substancji czystych zakres ten nie powinien przekraczać 2°C. Jeśli badany związek topi się w szerszym zakresie temperatury, to konieczne jest jego dalsze oczyszczanie (na przykład ponowna krystalizacja).

Porównać temperaturę topnienia wyjściowego i przekrystalizowanego kwasu benzoowego. Temperatura topnienia czystego kwasu benzoowego wynosi 122°C.

#### 7.4.2. Otrzymywanie i oczyszczanie acetanilidu

W tym doświadczeniu, w wyniku nieskomplikowanej reakcji acetylowania techniczną aniliną przeprowadza się w produkt dający się łatwo oczyścić przez krystalizację:



W kolbie stożkowej o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieścić 5 g technicznej aniliny. Do kolby wlać 30cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie podczas wstrząsania kolbą dodawać małymi porcjami

15cm<sup>3</sup> bezwodnika kwasu octowego. Po zakończeniu dodawania bezwodnika wstrząsać kolbę jeszcze przez 5 minut, po czym wlać do kolby 80cm<sup>3</sup> wody destylowanej.

Zawartość kolby stożkowej przelać następnie do kolby kulistej o pojemności 250cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wrzucić kilka kamyków wrzennych. Kolbę ogrzewać do wrzenia obserwując czy cały osad i olej rozpuściły się. W przypadku, gdy rozpuszczenie nie jest całkowite przez chłodnicę zwrotną, po odstawieniu czaszy grzejnej na bok, wlewać do kolby niewielkie ilości wody destylowanej (10-20cm<sup>3</sup>), ogrzewając za każdym razem zawartość kolby do wrzenia, aż acetanilid rozpuści się całkowicie. Następnie zawartość kolby ochłodzić do temperatury 50°C i dodać około 0,5g węgla aktywnego, w celu usunięcia zabarwienia roztworu. Po dokładnym zamieszaniu dodać parę świeżych kamyków wrzennych i roztwór ogrzewać łagodnie do wrzenia przez kilka minut.

Wrzący roztwór szybko przesączyć przez sącdek karbowany umieszczony w szklanym lejku i płaszczu ogrzewającym. Jeżeli związek zaczyna nadmiernie krystalizować na lejku, wlać na sącdek niewielką objętość wrzącej wody destylowanej w celu rozpuszczenia osadu.

Przesącz ochłodzić. Wydzielone kryształy odsączyć pod próżnią na lejku Büchnera i przemyć dwukrotnie niewielką ilością zimnej wody. Odsączone kryształy przenieść do zważonego uprzednio krystalizatora i wysuszyć w suszarce, w temperaturze 70°C. Zważyć przekrystalizowany związek, oznaczyć jego temperaturę topnienia i obliczyć wydajność procesu (wyrażony w procentach stosunek masy otrzymanego produktu do masy acetanilidu, którą teoretycznie powinno się otrzymać z 5g aniliny). Temperatura topnienia czystego acetanilidu wynosi 114°C.

#### **7.4.3. Rozdzielanie mieszaniny stałych soli przez krystalizację**

Przedmiotem rozdzielania jest mieszanina dwóch substancji krystalicznych. Jedna z substancji (B) znajduje się w nadmiarze, jest to składnik główny mieszaniny, który będzie oddzielony od drugiego składnika (A), którego ilość jest znana.

Metodyka postępowania przy wykonywaniu ćwiczenia:

1. Do otrzymanej mieszaniny soli w stanie stałym dodać ilość wody wskazaną w tabeli 1.
2. Roztwór w zlewce ogrzać do całkowitego rozpuszczenia mieszaniny soli a następnie odparować ilość wody podaną w tabeli 7.1.
3. Ochłodzić roztwór do temperatury wskazanej w tabeli 7.1.
4. Po całkowitym ochłodzeniu odsączyć wydzielone kryształy na lejku Büchnera,

przemyc osad ostrożnie minimalną ilością zimnej wody z metanolem (1:1), a następnie czystym metanolem i wysuszyć w temperaturze 60°C.

5. Zważyć wysuszony preparat.
6. Na podstawie danych zawartych w tabelach 7.2-7.7 sporządzić na papierze milimetrowym wykres izoterm rozpuszczalności, obliczyć początkową zawartość składnika głównego i przedstawić na wykresie przebieg krystalizacji.
7. Przekazać prowadzącemu ćwiczenie otrzymaną substancję krystaliczną i wyniki przeprowadzonych obliczeń.

TABELA 7.1.

Wariant zadania	Składnik A	Składnik B	Ilość wody którą należy dodać [g]	Ilość wody do odparowania [g]	Temperatura chłodzenia [°C]
1 a	5g KCl	KClO <sub>3</sub>	125	70	20
b	8g KCl	KClO <sub>3</sub>	100	50	20
2 a	3g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KClO <sub>3</sub>	75	25	15
b	4g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KClO <sub>3</sub>	100	50	15
3 a	3g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	25	20
b	4g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	50	20
4 a	15g KCl	KNO <sub>3</sub>	125	50	20
b	8g KCl	KNO <sub>3</sub>	100	50	20
5 a	9g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl	75	25	30
b	5g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl	100	50	30
6 a	10g KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125	50	25
b	10g KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	50	25

Tabela 7.2 Izotermi rozpuszczalności w układzie:  $\text{KClO}_3$  -  $\text{KCl}$

T [°C]	Skład fazy ciekłej [g/100g $\text{H}_2\text{O}$ ]		Skład fazy stałej
	$\text{KClO}_3$	$\text{KCl}$	
20	0,0	35,2	$\text{KCl}$
	1,0	34,0	„
	1,8	33,4	$\text{KClO}_3 + \text{KCl}$
	2,0	30,0	$\text{KClO}_3$
	2,3	24,0	„
	2,6	20,0	„
	2,9	16,0	„
	3,6	12,0	„
	4,3	8,0	„
	5,3	4,0	„
	3	2,0	„
	7	0,0	„
50	0,0	44,0	$\text{KCl}$
	2,0	42,8	„
	4,0	41,7	„
	5,5	41,0	$\text{KClO}_3 + \text{KCl}$
	6,0	37,0	$\text{KClO}_3$
	6,8	30,0	„
	8,0	22,0	„
	9,5	16,0	„
	11,0	12,0	„
	13,0	8,0	„
	15,1	4,0	„
	16,3	2,0	„
17,4	0,0	„	
70	46,6	11,5	$\text{KClO}_3 + \text{KCl}$
100	51,7	25,6	$\text{KClO}_3 + \text{KCl}$

Tabela 7.3 Izotermi rozpuszczalności w układzie:  $\text{KClO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$

T [°C]	Skład fazy ciekłej [g/100g $\text{H}_2\text{O}$ ]		Skład fazy stałej
	$\text{KClO}_3$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	
15	0,0	10,2	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	1,0	9,8	„
	3,0	9,1	„
	3,7	8,8	$\text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	4,0	7,4	$\text{KClO}_3$
	5,0	3,8	„
	6,0	0,0	„
25	0,0	12,1	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	1,0	11,7	„
	3,0	11,0	„
	4,0	10,6	„
	5,0	10,3	„
	5,7	10,0	$\text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	6,0	8,4	$\text{KClO}_3$
	7,0	4,7	„
	8,6	0,0	„
45	0,0	15,7	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	1,0	15,0	„
	3,0	14,6	„
	4,0	14,3	„
	6,0	13,5	„
	7,0	13,2	„
	10,0	12,0	„
	12,1	11,2	$\text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	12,5	10,0	$\text{KClO}_3$
	14,0	6,0	„
	15,0	3,3	„
	16,2	0,0	„

Tabela 7.4 Izotermy rozpuszczalności w układzie:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -  $\text{K}_2\text{SO}_4$

T [°C]	Skład fazy ciekłej [g/100g $\text{H}_2\text{O}$ ]		Skład fazy stałej
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	
10	0,0	9,2	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	4,3	8,0	„
	9,8	6,8	„
	13,7	6,1	„
	14,1	5,9	„
	16,3	5,2	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	16,7	2,9	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
	17,5	0,0	„
20	0,0	10,9	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	4,2	9,7	„
	9,8	8,5	„
	13,6	7,9	„
	20,3	6,6	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	20,5	5,3	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
	21,1	3,0	„
	21,7	0,0	„
30	0,0	12,9	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	4,3	11,6	„
	9,8	10,1	„
	13,7	9,3	„
	19,1	8,1	„
	23,5	7,5	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	24,8	5,2	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
	25,4	2,8	„
	26,6	0,0	„

Tabela 7.5 Izotermy rozpuszczalności w układzie:  $\text{KNO}_3$  -  $\text{KCl}$

T [°C]	Skład fazy ciekłej [g/100g $\text{H}_2\text{O}$ ]		Skład fazy stałej
	$\text{KNO}_3$	$\text{KCl}$	
20	00,0	34,5	$\text{KCl}$
	5,6	34,2	„
	16,9	33,4	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$
	20,2	24,9	$\text{KNO}_3$
	22,2	16,6	„
	25,7	8,3	„
	31,1	0,0	„
40	0,0	40,6	$\text{KCl}$
	16,9	39,1	„
	35,5	37,1	„
	39,7	37,5	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$
	41,5	32,2	$\text{KNO}_3$
	46,3	22,6	„
	52,7	11,6	„
64,7	0,0	„	
50	54,1	38,2	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$
75	6,0	37,0	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$



Tabela 7.6 Izotermy rozpuszczalności w układzie: KCl - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

T [°C]	Skład fazy ciekłej [g/100g H <sub>2</sub> O]		Skład fazy stałej
	KCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
30	0,0	114,1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	2,2	111,7	KCl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	2,4	107,9	KCl
	6,4	74,5	„
	13,8	58,1	„
	19,6	37,9	„
	22,6	28,8	„
	25,3	22,2	„
	29,5	14,7	„
	37,4	0,0	„
50	0,0	121,2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	3,2	119,2	KCl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	5,5	118,2	KCl
	6,3	94,7	„
	18,8	51,9	„
	25,1	35,7	„
	33,1	18,3	„
	35,6	15,1	„
	42,9	0,0	„
70	4,4	130,3	KCl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Tabela 7.7 Izotermi rozpuszczalności w układzie:  $\text{KNO}_3$  -  $\text{K}_2\text{SO}_4$

T [°C]	Skład fazy ciekłej [g/100g $\text{H}_2\text{O}$ ]		Skład fazy stałej
	$\text{KNO}_3$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	
25	0,0	12,1	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	10,3	9,1	„
	18,0	7,8	„
	25,0	6,8	„
	32,4	6,1	„
	35,7	5,9	$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	36,4	4,7	$\text{KNO}_3$
	37,3	0,0	„
50	0,0	16,5	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	18,0	10,6	„
	24,9	9,2	„
	34,9	7,9	„
	68,7	4,5	„
	82,3	4,5	$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
	83,3	3,2	$\text{KNO}_3$
70	54,1	38,2	$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$

### 7.5. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Rozpuszczalność kwasu benzoowego w wodzie wynosi 0,4 g/100g  $\text{H}_2\text{O}$  w 20°C oraz 8g/100g  $\text{H}_2\text{O}$  w 100°C. W temperaturze 100°C rozpuszczono w wodzie 6g tego kwasu, w wyniku czego powstał roztwór nasycony. Ile gramów kwasu benzoowego otrzymano po oziębieniu roztworu do temperatury 20°C?

2. Stała substancja X jest zanieczyszczona stałą substancją Y. Który z niżej podanych pięciu rozpuszczalników należy zastosować do oczyszczenia substancji X metodą krystalizacji jeżeli wiadomo, że:

- żaden z podanych rozpuszczalników nie reaguje z substancjami X i Y,
- temperatura topnienia substancji stałych wynosi: X - 140°C, Y - 130°C,
- temperatura wrzenia rozpuszczalników wynosi: R1-155°C, R2-120°C, R3-100°C, R4-85°C, R5-80°C,

- rozpuszczalność stałych substancji X i Y - na zimno i na gorąco - w każdym rozpuszczalniku można określić następująco (s - słabo rozpuszczalny, d - dobrze rozpuszczalny):

Składnik	R1		R2		R3		R4		R5	
	zimny	gorący	zimny	gorący	zimny	gorący	zimny	gorący	zimny	gorący
X	d	d	S	d	d	d	s	d	s	d
Y	s	d	S	d	s	d	d	d	s	d

3. W 500g H<sub>2</sub>O rozpuszczono mieszaninę stałych soli A i B zawierającą 2.5g soli A i 10 g soli B. Otrzymany roztwór zatężono 5-krotnie a następnie schłodzono do temperatury 15 °C. Która sól i w jakiej ilości wykrystalizowała? Narysuj wykres i zaznacz na nim kolejne operacje. Izotermę rozpuszczalności (wartości podano w g/100g H<sub>2</sub>O):

Izoterma	Składnik A [g]	Składnik B [g]	Skład fazy stałej
15 °C	5,0	0,0	A
	3,0	3,5	A + B
	0,0	5,0	B
60 °C	10,0	0,0	A
	5,0	4,0	A
	4,0	8,0	A + B
	0,0	10,0	B

4. Mieszaninę zawierającą 8g soli A i 15g soli B rozpuszczono w 300g H<sub>2</sub>Oa otrzymany roztwór po 3-krotnym zatężeniu ochłodzono do temperatury 20°C. Która sól i w jakiej ilości wykrystalizowała? Narysuj wykres i zaznacz na nim kolejne operacje. Izotermę rozpuszczalności (wartości podano w g/100g H<sub>2</sub>O):

Izoterma	Składnik A [g]	Składnik B [g]	Skład fazy stałej
20C	11,0	0,0	A
	10,0	5,0	A + B
	0,0	6,0	B
60C	18,0	0,0	A
	7,0	10,0	A + B
	0,0	12,0	B

## 7.6. LITERATURA POLECANA

- A. Vogel, "Preparatyka organiczna" (tłum. z ang.), WNT, Warszawa 1984.

## 8. ROZDZIELANIE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ DESTYLACJI

### 8.1. TEORETYCZNE PODSTAWY DESTYLACJI

Destylacja jest metodą rozdzielania kilku substancji wykorzystującą zmianę składu ilościowego mieszaniny przy przejściu z ciekłego stanu skupienia w gazowy. Zmiana składu jest spowodowana różnymi temperaturami wrzenia poszczególnych składników mieszaniny. Temperatura wrzenia substancji ściśle wiąże się z prężnością (ciśnieniem) pary ( $P$ ) jaką ta substancja wykazuje. Prężność pary czystej substancji ciekłej w stanie równowagi jest funkcją temperatury. Im wyższa jest temperatura, tym wyższa jest prężność pary nasyconej na cieczą. Natomiast dla roztworu prężność pary jest funkcją temperatury i składu roztworu.

Dla roztworu dwuskładnikowego dwóch cieczy ( $x$  i  $y$ ) mieszających się ze sobą w każdym stosunku ilościowym prężność pary nasyconej ( $P$ ) w stanie równowagi, w danej temperaturze, jest sumą prężności cząstkowych  $P_x$  i  $P_y$  :

$$P = P_x + P_y$$

Prężności cząstkowe zależą od składu roztworu, a ściślej od ułamka molowego  $N$  składnika w roztworze. W przypadku, gdy substancje  $x$  i  $y$  tworzą roztwór doskonały, to prężności cząstkowe są funkcją składu i prężności pary nasyconej nad czystymi składnikami:

$$P_x = P_x^o \cdot N_x \qquad P_y = P_y^o \cdot N_y$$

Całkowita prężność pary nad roztworem wynosi więc:

$$p = P_x^o \cdot N_x + P_y^o \cdot N_y$$

gdzie:  $P_x^o$ ,  $P_y^o$  - prężności pary nasyconej nad czystymi składnikami  $x$  i  $y$ ,

$N_x$ ,  $N_y$  - ułamki molowe składników  $x$  i  $y$  w mieszaninie.

Przedstawione wyżej równania, stanowiące treść prawa Raoult'a, są równaniami linii prostych. W praktyce często stwierdza się, że ciśnienie pary nasyconej nad roztworem jest większe lub mniejsze niż to wynikające z prawa Raoult'a; mówi się wtedy odpowiednio o dodatnich i ujemnych odchyleniach od prawa Raoult'a.

Przykład 1.

Obliczyć całkowite ciśnienie nad roztworem, w temperaturze 25°C, w którego skład wchodzi 2 mole benzenu (B) i 1 mol toluenu (T), zakładając, że obie substancje tworzą roztwór doskonały. W temperaturze 25°C prężność pary nad czystym

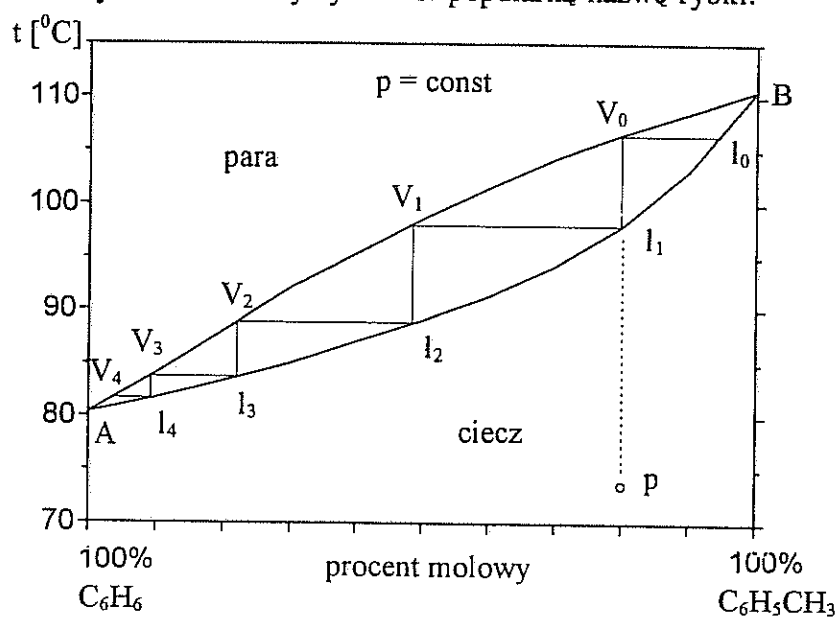
benzenem wynosi 125,32hPa, a nad czystym toluenem - 40hPa.

Z przedstawionych danych wynika, że w temperaturze 25°C benzen wykazuje wyższą prężność pary; mówimy, że jest bardziej lotny niż toluen. Po podstawieniu danych do powyższych wzorów otrzymujemy:

$$P_B = 125,32\text{hPa} \cdot 2/3 = 83,55\text{hPa} \quad P_T = 40\text{ hPa} \cdot 1/3 = 13,33\text{hPa}$$

$$P = 83,55\text{hPa} + 13,33\text{hPa} = 96,88\text{hPa}$$

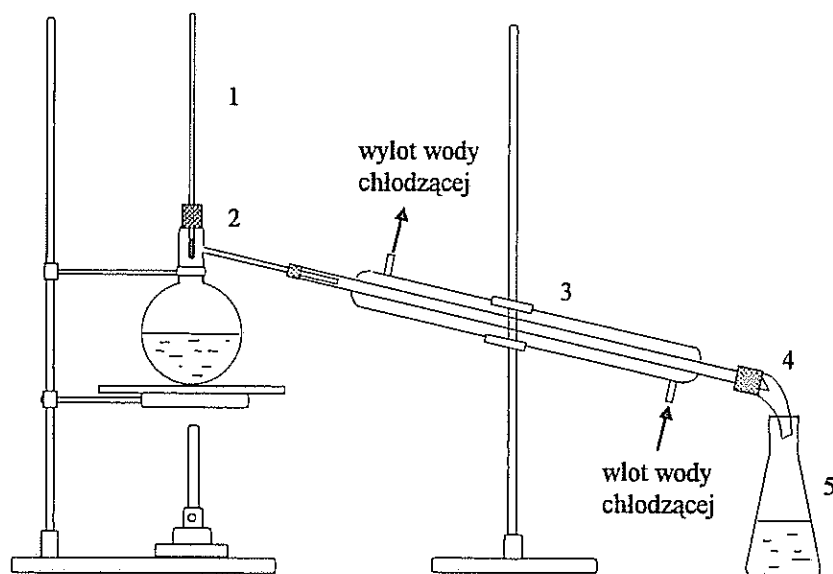
Roztwór zaczyna wrzeć, gdy suma prężności pary poszczególnych składników mieszaniny będzie równa ciśnieniu zewnętrznemu. Wiadomo, że skład pary nad roztworem dwuskładnikowym jest bogatszy w składnik bardziej lotny w stosunku do składu cieczy. Wykorzystanie tego faktu stanowi podstawę procesu destylacji. Stan równowagi ciecż-para roztworu dwóch cieczy, którego składniki mieszają się w każdym stosunku, można przedstawić w układzie współrzędnych: ciśnienie-skład dla warunków izotermicznych lub temperatura-skład dla warunków izobarycznych. Typowy wykres równowagi ciecż-para w układzie temperatura-skład dla dwóch cieczy - benzenu i toluenu - tworzących roztwór o niewielkich odchyleniach od prawa Raoult'a przedstawiony jest na rys. 8.1. Składa się on z dwóch krzywych. Dolna krzywa, zwana krzywą cieczy lub krzywą temperatury wrzenia, przedstawia zmiany składu roztworu podczas wrzenia. Krzywa górna przedstawia skład fazy gazowej nad cieczą w procesie wrzenia i nazywa się krzywą pary lub krzywą temperatury kondensacji. Układ tych dwóch krzywych nosi popularną nazwę rybki.



Rys. 8.1. Krzywe równowagi ciecż-para dla układu benzen-toluen w warunkach izobarycznych.

## 8.2. DESTYLACJA

Gdy różnica temperatury wrzenia dwóch składników mieszaniny znacznie różnią się od siebie, to do ich rozdzielenia metodą destylacji najczęściej stosuje się zestaw aparatury składający się z kolby destylacyjnej, termometru, chłodnicy, przedłużacza i odbieralnika (rys. 8.2).

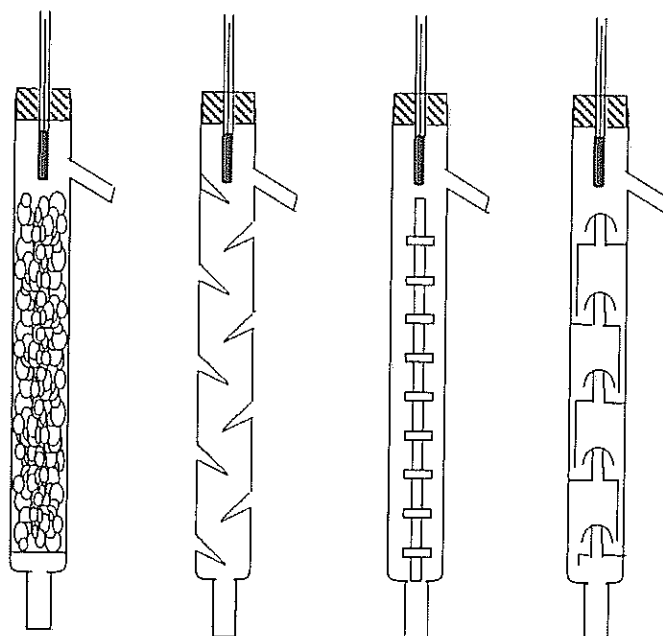


Rys. 8.2. Zestaw aparatury do destylacji zwykłej: 1 - termometr, 2 - kolba destylacyjna, 3 - chłodnica, 4 - przedłużacz, 5 - odbieralnik.

Załóżmy, że prowadzimy destylację roztworu zawierającego 20% molowych benzenu i 80% molowych toluenu (rys. 8.1, punkt P). Roztwór ten zaczyna wrzeć w temperaturze  $98^{\circ}\text{C}$  (punkt  $L_1$ ). Skład pary w tej temperaturze przedstawiony jest punktem  $V_1$ . Para zawiera więc więcej składnika bardziej lotnego (o mniejszej temperaturze wrzenia) -  $47\%_{\text{mol}}$  benzenu i  $53\%_{\text{mol}}$  toluenu. Skład cieczy zmieni się i będzie ona zawierała więcej składnika mniej lotnego, czyli toluenu. Podczas destylacji skład cieczy w kolbie będzie się zmieniał wzdłuż krzywej wrzenia od punktu  $L_1$  do  $L_0$ , a skład pary od punktu  $V_1$  do  $V_0$ . W temperaturze odpowiadającej punktowi  $V_0$  cała ciecz przejdzie w stan pary. Jak widać z przedstawionego opisu rozdzielenie w ten sposób benzenu i toluenu byłoby niemożliwe.

W praktyce jest to jednak możliwe, ponieważ w rzeczywistości w układzie, od powierzchni wrzącej cieczy do bocznego odprowadzenia w kolbie destylacyjnej, zachodzi

proces wielokrotnego odparowania i skraplania pary. Im wyżej w układzie destylacyjnym znajduje się para, tym jest ona coraz bogatsza w składnik bardziej lotny. Rozpatrzmy w dalszym ciągu przykład destylacji mieszaniny benzen-toluen, układu z rys. 8.1. Jeżeli pierwsza porcja pary o składzie  $V_1$  ulegnie skropleniu na zimnych częściach aparatury, to otrzyma się ciecz o składzie  $L_2$ . Ciecz ta będzie służyła do stykania się z kolejną porcją gorącej pary, w wyniku czego ulegnie ponownemu odparowaniu. Skład pary dla cieczy o składzie  $L_2$  odpowiada punktowi  $V_2$ , a więc będzie to para znacznie bogatsza w składnik bardziej lotny niż pierwsza porcja pary otrzymana w rozpatrywanym układzie. Jeżeli operację skraplania i odparowywania powtórzy się wielokrotnie, można w rezultacie całkowicie rozdzielić składniki mieszaniny.



Rys. 8.3. Rodzaje kolumn destylacyjnych.

Efektywność rozdzielania mieszaniny podczas destylacji zależy w dużym stopniu od rodzaju zastosowanej aparatury. Im większa jest odległość pomiędzy powierzchnią wrzącej cieczy w kolbie a odprowadzeniem bocznym do chłodnicy, tym więcej jednostkowych etapów odparowania i skroplenia zachodzi, tym łatwiej jest otrzymać składniki mieszaniny w postaci czystej. Dlatego w praktyce laboratoryjnej bardzo często stosuje się zestawy do destylacji wyposażone w kolumny destylacyjne, inaczej zwane również deflegmatorami bądź kolumnami rektyfikacyjnymi (rys. 8.3), które montuje się pomiędzy kolbą a nasadką destylacyjną zawierającą termometr i odprowadzenie do chłodnicy. Na różnych poziomach kolumny

destylacyjnej ustala się równowaga pomiędzy spływającym w dół kondensatem a kolejnymi porcjami pary (równowaga ciecz-para). Para przesuwa się do góry kolumny i coraz bardziej wzbogaca w składnik bardziej lotny. Kondensat spływa w dół kolumny wzbogacając się przy tym w składnik mniej lotny. Im większa jest powierzchnia zetknięcia cieczy i pary, czyli im bardziej rozwinięta jest wewnętrzna powierzchnia kolumny destylacyjnej, tym lepsze otrzymuje się rozdzielanie składników mieszaniny.

Z innych rodzajów destylacji w praktyce laboratoryjnej najczęściej stosuje się destylację z parą wodną oraz destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

### 8.3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu destylacji otrzymanej od asystenta mieszaniny zawierającej dwie ciecze w zestawie aparatury bez deflegmatora i wyposażonej w deflegmator oraz ocena przydatności obu metod do rozdziału mieszaniny na poszczególne składniki.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Korzystając ze wskazówek asystenta zmontować zestaw aparatury do destylacji zwykłej (bez deflegmatora), pamiętając o tym, że wszystkie szklane elementy muszą być czyste i suche.
2. Przy pomocy lejka z długą nóżką wlać do kolby destylacyjnej otrzymaną od asystenta mieszaninę; jedną z trzech znajdujących się w poniższej tabeli:

numer mieszaniny	substancja	temperatura wrzenia [°C]	$n_d^{20}$	substancja	temperatura wrzenia [°C]	$n_d^{20}$
1	aceton	56	1,3602	toluen	111	1,4939
2	metanol	64,7	1,3308	1-butanol	118	1,3993
3	aceton	56	1,3602	1-butanol	118	1,3993

3. Wrzucić do kolby kilka kamyków wrzennych.
4. Umieścić w zestawie termometr tak, aby górny poziom rtęci w zbiorniczku znajdował się w osi bocznego odprowadzenia do chłodnicy.
5. Założyć okulary ochronne.
6. Uruchomić przepływ wody w chłodnicy i włączyć ogrzewanie czaszy grzejnej.
7. Wyregulować intensywność ogrzewania przez opuszczanie bądź podnoszenie podnośnika laboratoryjnego, na którym umieszczona jest czasza grzejna.



8. Zanotować temperaturę, w której opary zaczną przechodzić do chłodnicy. W tym momencie po raz ostatni skorygować ewentualnie intensywność ogrzewania.
9. Destylat odbierać do cylindra miarowego o pojemności  $100\text{cm}^3$ , notując co  $10\text{cm}^3$  temperaturę oraz pobierając po ok.  $0,5\text{cm}^3$  do małej próbówki. Po pobraniu próbki destylatu próbówkę zamknąć korkiem.
10. Po przekroczeniu  $60\text{cm}^3$  objętości destylatu notowanie temperatury oparów i pobieranie próbek destylatu przeprowadzać co  $5\text{cm}^3$ .
11. Destylację prowadzić do prawie całkowitego wydestylowania cieczy z kolby. Wylączyć grzanie i odstawić na bok czaszę grzejną. Zamknąć dopływ wody do chłodnicy.
12. Korzystając z refraktometru zmierzyć współczynniki załamania światła ( $n_D$ ) pobranych próbek destylatu oraz współczynniki załamania czystych składników mieszaniny.
13. Do ostudzonej kolby destylacyjnej wrzucić ponownie kilka kamyczków wrzennych. Następnie zmontować zestaw aparatury do destylacji z deflegmatorem.
14. Otrzymany w cylindrze miarowym destylat przelać do kolby przy użyciu lejka z długą nóżką. Umieścić w zestawie termometr i włączyć przepływ wody przez chłodnicę. Włączyć grzanie i ponownie przeprowadzić destylację mieszaniny, notując tak jak poprzednio temperaturę oparów oraz pobierając próbki destylatu do pomiaru współczynników załamania światła.
15. Dla obu przeprowadzonych destylacji wykreślić zależność temperatury oparów od objętości destylatu oraz zależność współczynnika załamania światła od objętości destylatu. Porównać współczynniki załamania poszczególnych frakcji ze zmierzonymi dla czystych substancji. Wyciągnąć wnioski z przeprowadzonych ćwiczeń i otrzymane wyniki przedstawić do zaliczenia.

#### 8.4. LITERATURA POLECANA

1. A. Vogel, "Preparatyka Organiczna", WNT, Warszawa, 1984.

## 9. ROZDZIELANIE I IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ CHROMATOGRAFII

### 9.1. WSTĘP

Chromatografia jest znana od początku XX wieku. Opracowana została w Warszawie przez rosyjskiego botanika M. S. Cwieta, który zajmował się badaniem barwników liści i jako pierwszy rozdzielił je w procesie chromatograficznym. Przez wiele lat chromatografia była niedoceniana, bowiem nie znano możliwości i zakresu jej zastosowań. Bardzo szybki rozwój tej metody dokonał się w drugiej połowie XX wieku. Powstały nowe rodzaje chromatografii, zaczęto wytwarzać różnorodną aparaturę chromatograficzną. Obecnie chromatografia osiągnęła taki stopień rozwoju i możliwości, że jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod instrumentalnych w chemii analitycznej, a w analizie związków organicznych zajmuje zdecydowanie pierwsze miejsce. Tak wysoką pozycję wśród innych metod analitycznych zapewnia chromatografii to, że możliwe jest wykrycie substancji analizowanej i oznaczenie jej ilości w próbce wobec wielu innych substancji, przez co jest stosowana w laboratoriach naukowych, przemysłowych, służby zdrowia, ochrony środowiska i rolnictwa.

Chromatografia jest metodą rozdzielania składników jednorodnych mieszanin w wyniku różnego ich podziału między fazę ruchomą i nieruchomą układu chromatograficznego. Podczas procesu chromatograficznego cząsteczki substancji rozdzielanych są przy tym wielokrotnie wymieniane pomiędzy tymi fazami.

Fazą ruchomą może być gaz lub ciecz. Jeżeli fazą ruchomą jest gaz, to chromatografia nosi nazwę gazowej, gdy fazą ruchomą jest ciecz, wówczas mamy do czynienia z chromatografią cieczową.

Fazą nieruchomą może być ciało stałe (adsorbent) lub ciecz. W pierwszym przypadku chromatografia nosi nazwę adsorpcyjnej, w drugim - podziałowej. Faza nieruchoma może być umieszczona w kolumnie lub na płaszczyźnie. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z chromatografią kolumnową, w drugim - z planarną (na płaszczyźnie).

Chromatografia na płaszczyźnie jest jedną z najbardziej rozwijających się technik chromatograficznych. Rozwój dotyczy rodzaju faz nieruchomych, sprzętu i związanego z tym zakresu zastosowań oraz rozwiązywania zagadnień teoretycznych. Chromatografię na płaszczyźnie wykonuje się na bibule (chromatografia bibułowa) lub na cienkich warstwach sorbentów osadzonych na podłożu w postaci płytek lub folii (chromatografia

cienkowarstwowa). Koszt wykonywania analiz nie jest wysoki, ponieważ do chromatografii na płaszczyźnie nie potrzeba drogiego i skomplikowanego sprzętu; można ją zrealizować w każdym laboratorium, nawet w warunkach polowych, np. w przypadku analiz geologicznych.

## 9.2. CHROMATOGRAFIA BIBUŁOWA I CIENKOWARSTWOWA

Chromatografia bibułowa i cienkowarstwowa to dwa rodzaje chromatografii na płaszczyźnie. Bibuła chromatograficzna pełni rolę nośnika fazy nieruchomej, którą stanowi woda zaadsorbowana na włóknach celulozy. Fazę ruchomą stanowi rozpuszczalnik organiczny przepływający po bibule dzięki siłom kapilarnym. Rozdzielenie substancji następuje wskutek zachodzenia wielostopniowej ciągłej ekstrakcji pomiędzy fazą ruchomą i nieruchomą. Proces rozdzielania składników mieszaniny nosi nazwę rozwijania chromatogramu.

Zależnie od sposobu analizy rozróżnia się różne techniki chromatografii bibułowej, z których najbardziej popularne to:

- a) technika jednokierunkowa - do rozdzielania prostych mieszanin i identyfikacji związków,
- b) technika dwukierunkowa - w której stosuje się kolejno dwa różne układy rozpuszczalników w kierunkach wzajemnie prostopadłych. Technika tą rozdziela się złożone mieszaniny substancji.

Rozdział dwóch lub większej liczby substancji w metodzie chromatografii bibułowej następuje wskutek różnicy we współczynnikach podziału tych substancji pomiędzy dwie cieczki: wodę zaadsorbowaną na nośniku, stanowiącą tzw. fazę nieruchomą, i rozpuszczalnik stosowany do rozwijania chromatogramu, będący fazą ruchomą. Zgodnie z prawem Nernsta współczynnik podziału definiowany jest jako stosunek:

$$k = \frac{c_1}{c_2}$$

gdzie:  $c_1$  i  $c_2$  - stężenia substancji w obu fazach.

Wielkością charakterystyczną dla każdej substancji rozdzielanej w określonym układzie chromatograficznym jest współczynnik  $R_f$  definiowany jako stosunek szybkości przesuwania się substancji na bibule do szybkości przesuwania się czoła rozpuszczalnika:

gdzie:  $V_s$  i  $V_r$  - szybkości przesuwania się substancji i czoła rozpuszczalnika,

$l_s$  i  $l_r$  - droga, którą przebyła substancja i czoło rozpuszczalnika od miejsca startu,

$$R_f = \frac{V_s}{V_r} = \frac{\frac{l_s}{t}}{\frac{l_r}{t}} = \frac{l_s}{l_r}$$

$t$  - czas rozwijania chromatogramu.

Wartość współczynnika  $R_f$  zależy od rodzaju bibuły (bądź rodzaju nośnika w przypadku chromatografii cienkowarstwowej), techniki rozwijania, temperatury, składu rozpuszczalnika stosowanego do rozwijania oraz od grubości warstwy i wymiarów ziaren nośnika (w przypadku chromatografii cienkowarstwowej). Praktycznie rozdzielanie dwóch substancji jest możliwe gdy różnica ich współczynników  $R_f$  w danym układzie jest większa od 0,1 ( $R_{f1} - R_{f2} \geq 0,1$ ). Wartość  $R_f$  jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji lecz jak wspomniano wyżej bardzo zależy od warunków prowadzenia procesu rozwijania chromatogramu. W celu uniknięcia błędów w interpretacji wyników jakościowej analizy chromatograficznej stosuje się metodę porównawczą, tzn. jednocześnie z badaną próbką, na tej samej bibule, bądź płytce, rozwija się tzw. wzorzec - mieszaninę o znanym składzie. Interpretacji rozwiniętego chromatogramu dokonuje się w oparciu o porównanie położenia plamek pochodzących od obu próbek.

W chromatografii cienkowarstwowej rozdzielanie mieszaniny substancji dokonuje się na cienkiej warstwie nośnika (żel krzemionkowy, tlenek glinu, ziemia okrzemkowa, celuloza w proszku), który jest naniesiony na szklaną płytkę z dodatkiem środka wiążącego, np. siarczanu wapnia.

Proces rozdziału i identyfikacji składników mieszaniny metodą chromatograficzną składa się z następujących etapów:

1. Wybór stosownej metody chromatograficznej, w tym również rodzaju nośnika.
2. Właściwy dobór rozpuszczalnika, bądź mieszaniny rozpuszczalników do rozwijania chromatogramu.
3. Naniesienie próbek badanej mieszaniny i ewentualnie próbki wzorca.
4. Rozwinięcie chromatogramu w wybranym rozpuszczalniku.
5. Wsuszenie chromatogramu.
6. Wywołanie chromatogramu polegające na przeprowadzeniu odpowiedniej reakcji znajdujących się na chromatogramie substancji (z analizowanej mieszaniny) ze

specjalnie wybranym do tego celu reagentem, z którym naniesione substancje tworzą barwne plamki.

7. Identyfikacja składników mieszaniny w oparciu o porównanie położenia plamek badanej mieszaniny i wzorca.

### 9.3. ROZDZIELANIE AMINOKWASÓW METODĄ CHROMATOGRAFI

Nazwa "aminokwas" sugeruje, że związek ten zawiera zarówno grupę aminową (np.  $-NH_2$ ) jak i kwasową (karboksylową) ( $-COOH$ ). Aminokwasy mają podstawowe znaczenie w procesach życiowych. Niektóre z nich są absolutnie niezbędne do utrzymania życia. Aminokwasy są podstawowym składnikiem białek. Dwa aminokwasy łącząc się ze sobą, poprzez tzw. wiązanie peptydowe, tworzą peptyd, stąd białka z chemicznego punktu widzenia są polipeptydami. Proste peptydy mogą łączyć się z innymi aminokwasami, dając białka, w sposób niemal nieograniczony, co powoduje powstanie ogromnej liczby izomerów (związków o identycznym wzorze sumarycznym, a różnej budowie strukturalnej i przestrzennej).

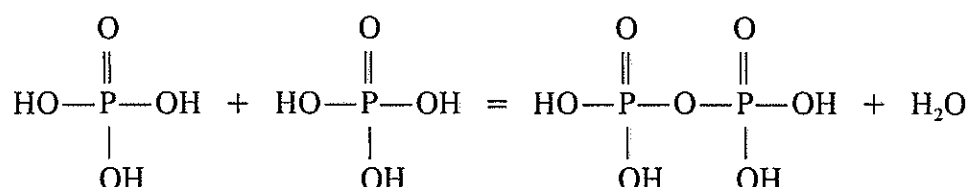
W celu określenia składu białka, tzn. z jakich aminokwasów jest ono zbudowane, przeprowadza się proces jego hydrolizy za pomocą odpowiednich enzymów lub przez gotowanie z rozcieńczonymi roztworami kwasów, lub zasad. W celu identyfikacji aminokwasów należy otrzymaną mieszaninę rozdzielić na poszczególne składniki. Rozdzielenie mieszaniny aminokwasów za pomocą krystalizacji jest bardzo trudne i nie można jej przeprowadzić ilościowo ze względu na zbliżoną rozpuszczalność w tych samych rozpuszczalnikach. Aminokwasów nie można również rozdzielić na drodze destylacji, ponieważ większość z nich ulega rozkładowi po stopieniu. Niezwykle użytecznymi metodami pozwalającymi na rozdzielenie mieszaniny aminokwasów są natomiast chromatografia oraz elektroforeza.

W chromatograficznej metodzie rozdziału aminokwasów wykorzystuje się różnice między ich rozpuszczalnością w wodzie i w innym rozpuszczalniku, np. w butanolu. Aminokwasy o wyższej rozpuszczalności w butanolu charakteryzują się na ogół większymi współczynnikami  $R_f$ .

## 9.4. ROZDZIELANIE POLIKWASÓW FOSFOROWYCH(V)

### METODĄ CHROMATOGRAFI

Fosfor tworzy liczne kwasy tlenowe, w których występuje na stopniach utlenienia od (+I) do (+V). Na najwyższym stopniu utlenienia fosfor tworzy wiele kwasów, które można uważać formalnie za produkty kondensacji kwasu ortofosforowego(V), np.:



Ich masy molowe dochodzą do kilkudziesięciu tysięcy g/mol. Skondensowane fosforany(V) można podzielić na trzy szeregi:

- fosforany o budowie łańcuchowej, tzw. ortopolifosforany, które są stosunkowo trwale w roztworze wodnym, ulegając powolnej hydrolizie,
- fosforany o budowie pierścieniowej, tzw. metapolifosforany, które, podobnie jak polifosforany łańcuchowe, w roztworze wodnym powoli hydrolizują,
- fosforany usieciowane - trwale jedynie w fazie stałej, które po rozpuszczeniu w wodzie natychmiast hydrolizują.

Ortopolifosforany i metapolifosforany o wyższych masach molowych wykazują zdolność do tworzenia związków kompleksowych z wapniem i innymi metalami. Dlatego są szeroko stosowane do zmiękczenia wody, usuwania kamienia kotłowego w procesach przemysłowych. Ich stosowanie spowodowało pewne problemy ekologiczne związane z zanieczyszczeniem wód i niekontrolowanym rozwojem glonów i roślin, zwłaszcza w wodach stojących.

Fosforany skondensowane otrzymuje się zwykle przez odwadnianie ortofosforanów w temperaturze od 300° do 1200°C. Fosforany te można również otrzymać przez kontrolowane dodawanie wody do P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. W wyniku tego powstaje na ogół mieszanina różnych polifosforanów, którą dosyć trudno jest rozdzielić. Jedynie polifosforany o niewielkim stopniu kondensacji można rozdzielić przez krystalizację. Bardziej złożone mieszaniny natomiast rozdziela się i identyfikuje jedynie metodami chromatograficznymi. Do tego celu stosuje się zestaw dwóch rozpuszczalników. W rozpuszczalniku o charakterze kwaśnym identyfikuje się głównie polifosforany łańcuchowe, a w rozpuszczalniku o charakterze alkalicznym - polimetafosforany.

## 9.5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 9.5.1. Rozdzielanie i identyfikacja wybranych aminokwasów metodą chromatografii cienkowarstwowej

Mieszanina, którą otrzymują studenci do analizy składa się z kilku spośród następujących aminokwasów: alanina (stosowany skrót: Ala), walina (Val), leucyna (Leu), treonina (Thr), prolina (Pro), glicyna (Gli).

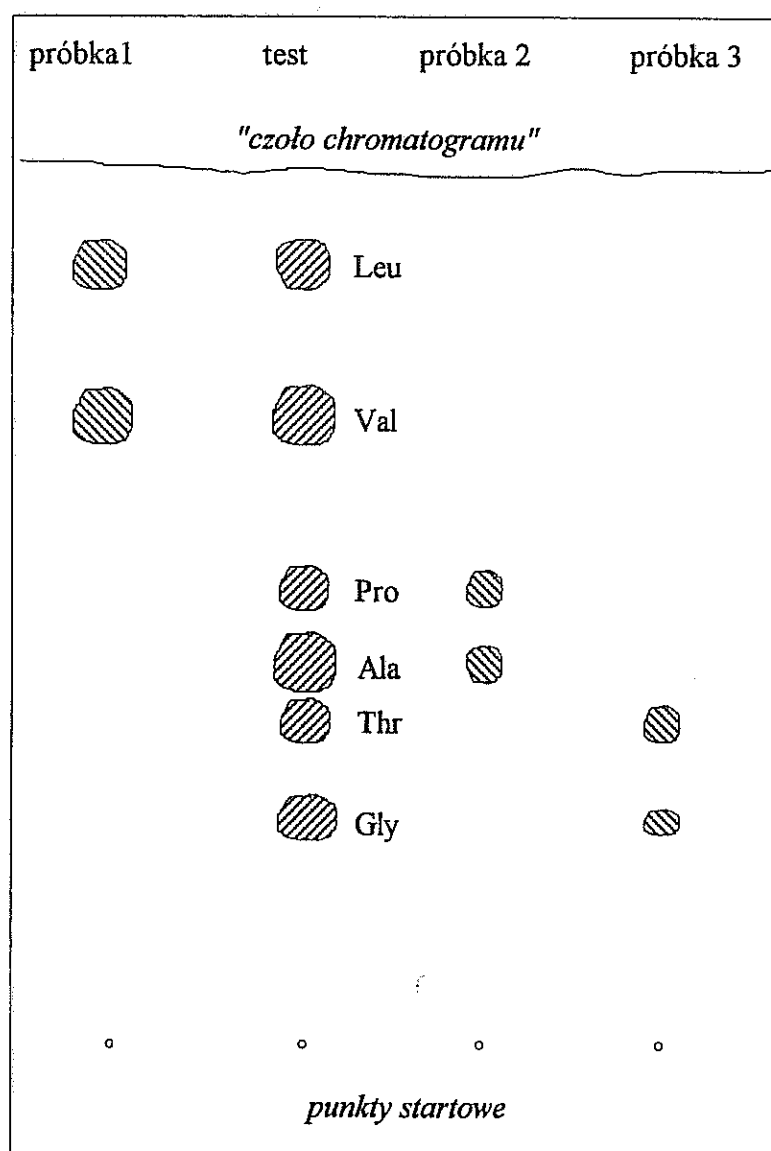
Na wstępie wykonania zadania należy przygotować płytkę do chromatografii cienkowarstwowej pokrytej celulozą o wymiarach 10cm×20cm. Na wysokości 1,5cm od krótszego boku płytki narysować delikatnie ołówkiem poziomą linię tak, aby nie uszkodzić warstwy nośnika. Na tej linii delikatnie zaznaczyć cztery punkty startowe, symetrycznie rozmieszczone względem symetralnej. W pobliżu przeciwległego boku płytki napisać ołówkiem jaka mieszanina zostanie w danym punkcie startowym naniesiona: test czy próbka badana (podać numer zadania). W punktach startowych nakropić za pomocą mikropipetek roztwór badanej mieszaniny oraz testu będącego mieszaniną sześciu wymienionych wyżej aminokwasów w sposób pokazany przez asystenta, tak aby średnica naniesionej plamki wynosiła od 5mm do 7mm. Po naniesieniu roztworów aminokwasów płytkę chromatograficzną wysuszyć w suszarce w temperaturze 40°C lub za pomocą suszarki ręcznej, uważając przy tym, aby nie uszkodzić warstwy nośnika. Proces nanoszenia powtórzyć kilkakrotnie, zgodnie ze wskazówkami otrzymanymi od asystenta, susząc mokre plamki po naniesieniu nowej porcji roztworu. Płytkę z naniesionymi substancjami umieścić w komorze chromatograficznej, do której wlać uprzednio rozpuszczalnik chromatograficzny (mieszanina 1-butanolu, kwasu octowego i wody w stosunku objętościowym: 3 : 1 : 1), tak aby utworzył warstwę o wysokości około 5mm. Rozwijanie chromatogramu trwa około trzech godzin.

Po rozwinięciu chromatogramów płytki wyjąć z komory chromatograficznej i wysuszyć. Wywołać otrzymane chromatogramy poprzez spryskanie 0,2% roztworem ninhydryny w 1-butanolu. Aminokwasy tworzą z ninhydryną związki o charakterystycznych niebieskich, fioletowych lub czerwono-fioletowych zabarwieniach, widocznych dopiero po ogrzaniu chromatogramu w suszarce, w temperaturze 110°C, w ciągu kilku minut.

Zidentyfikować składniki otrzymanej mieszaniny aminokwasów przez porównanie z chromatogramem mieszaniny wzorcowej. Przykładowy chromatogram zawierający obok

rozwiniętej próbki o nieznanym składzie również mieszaninę wzorcową zawierającą wszystkie opisane wyżej aminokwasy przedstawiono na rys. 9.1.

Po identyfikacji aminokwasów za pomocą ołówka zaznaczyć czoło rozpuszczalnika oraz środek każdej plamki. Zmierzyć linijką odległość czola rozpuszczalnika i zaznaczonych środków plamek od punktu startu. Obliczyć wartości współczynników  $R_f$  aminokwasów zawartych w analizowanej mieszaninie. Otrzymane wyniki przedstawić do zaliczenia.



Rys. 9.1. Chromatogramy mieszanin aminokwasów o nieznanym składzie w porównaniu z chromatogramem mieszaniny wzorcowej zawierającej: alaninę (Ala), walinę (Val), leucynę (Leu), treoninę (Thr), prolinę (Pro) i glicynę (Gli).



### 9.5.2. Rozdzielanie i identyfikacja polikwasów fosforowych(V) metodą chromatografii cienkowarstwowej

Mieszanina, którą studenci otrzymują do analizy składa się z następujących sodowych soli tlenowych kwasów fosforu(V):

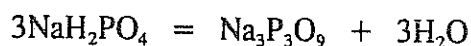
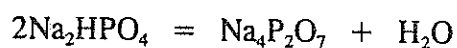
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - wodorooortofosforan(V) dwusodu, w skrócie - Mo,

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - dwufosforan(V) czterosodu, w skrócie - Di,

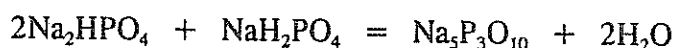
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  - ortotrójfosforan(V) pięciosodu, w skrócie - Tri,

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  - metatrójfosforan(V) trójsodu, w skrócie - Trm.

Dwufosforan(V) sodu został otrzymany się w wyniku wygrzewania  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , natomiast metatrójfosforan(V) trójsodu - w wyniku wygrzewania  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , w temperaturze  $560^\circ\text{C}$ , w ciągu 5 godzin. W wyniku tego następuje kondensacja termiczna substratów i wydzielenie wody:



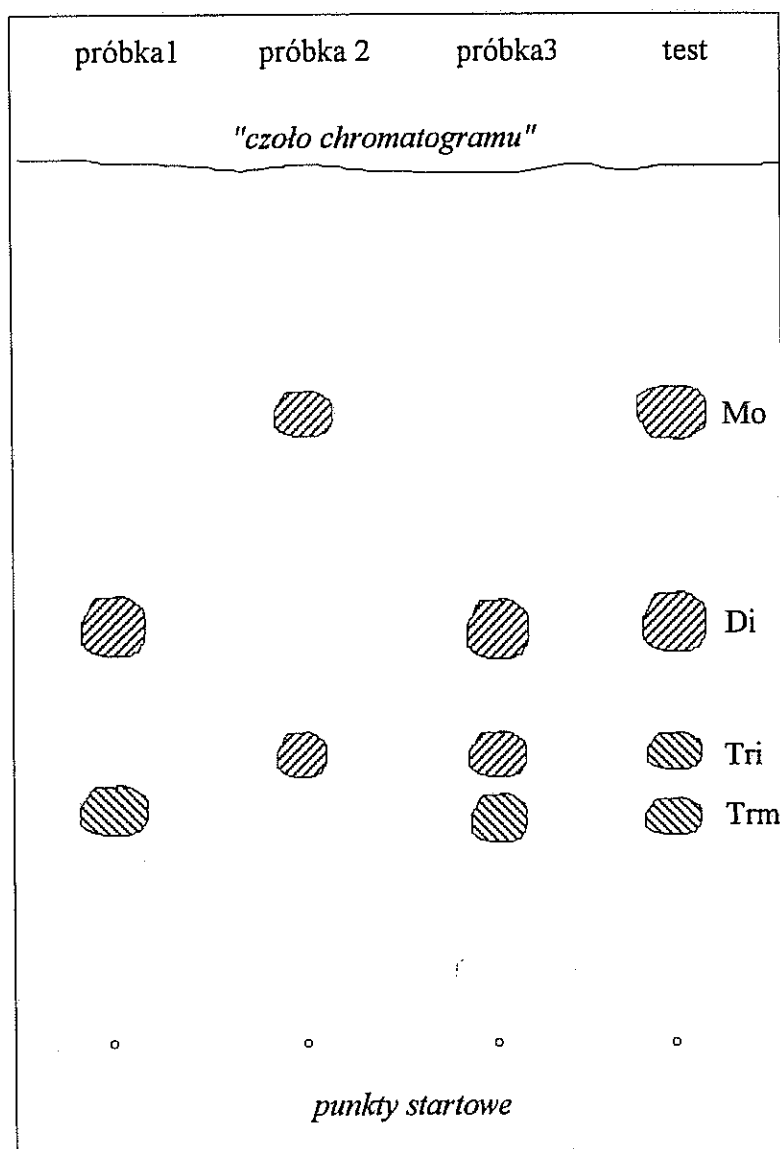
Ortotrójfosforan(V) pięciosodu został otrzymany w wyniku wygrzewania mieszaniny  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  i  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  w temperaturze  $560^\circ\text{C}$ , w ciągu 3 godzin:



Wykonanie ćwiczenia:

Przed przystąpieniem do analizy chromatograficznej należy przygotować płytkę do chromatografii cienkowarstwowej pokrytą celulozą, o wymiarach  $10\text{cm} \times 20\text{cm}$ . Na wysokości  $1,5\text{cm}$  od krótszego boku płytki narysować delikatnie ołówkiem poziomą linię tak, aby nie uszkodzić warstwy nośnika. Na tej linii delikatnie zaznaczyć cztery punkty startowe, symetrycznie rozmieszczone względem symetralnej. W pobliżu przeciwległego boku płytki napisać ołówkiem numer zadania, skład próbki wzorcowej oraz imię i nazwisko wykonawcy. W punktach startowych nakropić za pomocą mikropipetek roztwór badany o nieznanym składzie oraz wzorzec będący mieszaniną czterech wymienionych wyżej fosforanów(V) (roztwór wzorcowy sporządza się przez odważenie po  $20\text{mg}$  każdego z fosforanów i rozpuszczenie ich w  $5\text{cm}^3$  wody destylowanej; podobnie przygotowuje się roztwory substancji badanych). Roztwory nanieść na płytkę w sposób pokazany przez asystenta, tak aby

średnica plamki wynosiła od 5mm do 7mm. Po wysuszeniu plamek płytkę umieścić w komorze chromatograficznej, do której wlać uprzednio kwaśny rozpuszczalnik chromatograficzny o składzie: 75cm<sup>3</sup> 2-propanolu, 5g kwasu trójchlorooctowego (CCl<sub>3</sub>COOH), 0,3cm<sup>3</sup> 25%-wego roztworu amoniaku, 25cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Wysokość warstwy rozpuszczalnika w komorze chromatograficznej powinna wynosić około 0,5cm. Rozwijanie chromatogramów trwa około 200 minut. Po upływie tego czasu płytkę wyjąć



Rys. 9.2. Chromatogram mieszaniny polikwasów fosforowych(V) nieznanym składzie w porównaniu z chromatogramem mieszaniny wzorcowej zawierającej: Mo, Di, Tri i Trm.

z komory i wysuszyć pod wyciągiem przy użyciu ręcznej suszarki. Suche płytki spryskać pod wyciągiem roztworem wywoływacza (skład roztworu wywoływacza: 1g molibdenianu(VI) amonu, 10cm<sup>3</sup> 1M kwasu solnego, 25cm<sup>3</sup> 60%-wego kwasu chlorowego(VII) i 80cm<sup>3</sup> wody destylowanej).

Działanie kwasów obecnych w wywoływaczu powoduje hydrolizę skondensowanych fosforanów(V) do monofosforanu, z którym reaguje molibdenian(VI) amonu dając molibdenianofosforan amonu. Po naświetleniu płytki promieniowaniem nadfioletowym (światło kwarcówki) molibdenianofosforan amonu ulega redukcji do błękitu molibdenianofosforanowego w wyniku czego na chromatogramie pojawią się niebieskie plamki. W przypadku spryskania płytki zbyt dużą ilością wywoływacza cała płytka może zabarwić się na niebiesko, przez co plamki fosforanów stają się słabo widoczne. Po umieszczeniu takiej płytki nad parami amoniaku niebieskie tło ulega odbarwieniu.

Zidentyfikować składniki badanego roztworu polifosforanów(V) przez porównanie z chromatogramem mieszaniny wzorcowej. Przykładowy chromatogram rozwinięty w kwaśnym rozpuszczalniku przedstawiono na rys. 9.2. Po identyfikacji polifosforanów(V) zaznaczyć ołówkiem czoło rozpuszczalnika i środki plamek. Obliczyć wartości współczynników  $R_f$  fosforanów zawartych w analizowanej mieszaninie. Wyniki przedstawić do zaliczenia.

## 9.6. LITERATURA POLECANA

1. Z. Witkiewicz, "Podstawy Chromatografii", WNT, Warszawa 1992.
2. A. Vogel, "Preparatyka Organiczna", WNT, Warszawa, 1984.

## 10. JAKOŚCIOWA ANALIZA KATIONÓW I ANIONÓW

### 10.1. WSTĘP

Celem chemicznej analizy jakościowej jest identyfikacja kationów i anionów wchodzących w skład badanej substancji w oparciu o wyniki przeprowadzonych reakcji, w których obserwuje się rozpuszczanie lub wytrącanie osadów, zabarwienie się mieszaniny reakcyjnej na odpowiedni kolor bądź wydzielanie gazu. Znajomość charakterystycznych reakcji, jakim ulegają kationy i aniony, pozwala zatem, przy użyciu odpowiednich odczynników, przeprowadzić analizę jakościową badanej substancji.

Kationy i aniony zostały podzielone na grupy analityczne (kationy - na 5 grup; aniony - na 7 grup). Kryterium tego podziału jest podobny wynik reakcji - wytrącenie trudno rozpuszczalnego osadu - z tzw. odczynnikiem grupowym. Odczynniki grupowe są podstawą systematycznej analizy jakościowej umożliwiając wykazanie obecności w badanej mieszaninie jednego, bądź większej liczby jonów danej grupy, lub w przypadku negatywnej reakcji wykluczyć ich obecność. Umożliwiają również oddzielenie jonów danej grupy od innych, a następnie, w wyniku przeprowadzenia dodatkowych reakcji charakterystycznych, ostateczną identyfikację kationu bądź anionu.

Obecnie w analizie jakościowej znalazło zastosowanie wiele metod fizykochemicznych, na co pozwolił intensywny rozwój metod instrumentalnych w chemii w ciągu ostatnich 30 lat. Znajomość podstawowych zagadnień klasycznej analizy chemicznej jest jednak w wielu przypadkach niezastąpiona i w znacznym stopniu ułatwia zrozumienie właściwości pierwiastków.

### 10.2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z podstawowymi reakcjami charakterystycznymi wybranych 16 kationów i 10 anionów.

Na wstępie, korzystając z próbek i płytek do reakcji kroplowych, należy wykonać reakcje opisane w poniższych tabelach, zapisując w dzienniku laboratoryjnym własne obserwacje. Przeprowadzone doświadczenia ułatwią następnie wykonanie analizy jakościowej na zawartość kationów i anionów w roztworach substancji otrzymanych od asystenta.

Tabela 10.1. Reakcje charakterystyczne wybranych kationów

kation	reakcje z wybranymi odczynnikami			
	1. 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2. 2M HCl	2M NaOH	2M NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	reakcje uzupełniające
Ag <sup>+</sup>	$2Ag^+ + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow Ag_2SO_4$ biały osad  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow \downarrow AgCl$ biały osad	$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$ brunatny osad	$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$ brunatny osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $Ag_2O + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2Ag(NH_3)_2^+ + 2OH^- + 3H_2O$	1. $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$ brunatno-czerwony osad  2. $Ag^+ + I^- \rightarrow \downarrow AgI$ - żółty osad  3. $2Ag^+ + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + \downarrow 2Ag^0$
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$Hg_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow Hg_2SO_4$ biały osad; wytrąca się ze stężonych roztworów  $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \downarrow Hg_2Cl_2$ biały osad	$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow \downarrow Hg_2O + H_2O$ czarny $\downarrow Hg_2O \rightarrow \downarrow HgO + \downarrow Hg$ czarny	$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 3NH_4NO_3 + 3H_2O +$ $\downarrow O \begin{matrix} Hg \\   \\ Hg \end{matrix} NH_2NO_3 + 2 \downarrow Hg$ biały osad azotanu(V) aminortęci(II) i metaliczna rtęć (w sumie szaroczarny osad)	1. $Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow \downarrow Hg_2CrO_4$ brunatno-czerwony  2. $Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow \downarrow Hg_2I_2$ - żółto-zielony osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow Hg_2I_2 + 2I^- \rightarrow HgI_4^{2-} + \downarrow Hg$ bezbardwy związek kompleksowy rtęci(II)
Pb <sup>2+</sup>	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow PbSO_4$ biały osad  $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \downarrow PbCl_2$ biały osad	$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow \downarrow Pb(OH)_2$ biały osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_4^{2-}$ i rozpuszczalny również w kwasach: $\downarrow Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow \downarrow Pb(OH)_2$ biały osad nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	1. $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow \downarrow PbCrO_4$ żółty osad  2. $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow \downarrow PbI_2$ - żółty osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow PbI_2 + 2I^- \rightarrow PbI_4^{2-}$
Ba <sup>2+</sup>	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow BaSO_4$ biały osad  z HCl reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi  pojawiający się niekiedy biały osad jest węglanem wapnia, co jest spowodowane pochłanianiem CO <sub>2</sub> z powietrza przez roztwór NaOH	reakcja nie zachodzi	1. sole baru barwią płomień palnika na kolor zielony 2. $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow \downarrow BaCrO_4$ żółty osad 3. $Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow \downarrow BaC_2O_4$ anion biały osad szczawianowy
Ca <sup>2+</sup>	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow CaSO_4$ biały osad, który strąca się tylko ze stężonych roztworów zawierających aniony Ca <sup>2+</sup>  z HCl reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi  pojawiający się niekiedy biały osad jest węglanem wapnia, co jest spowodowane pochłanianiem CO <sub>2</sub> z powietrza przez roztwór NaOH	reakcja nie zachodzi	1. sole wapnia barwią płomień palnika na kolor ceglasty  2. $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow \downarrow CaC_2O_4$ anion biały osad szczawianowy

Hg <sup>2+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ żółty osad (rozpuszczalny w kwasach; wytrąca się więc z niezbyt zakwaszonych roztworów Hg <sup>2+</sup> )	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ ; amoniak z chlorkiem rtęci(II) daje biały osad chlorku aminortęci(II), natomiast z azotanem rtęci(II) daje biały osad azotanu aminortęci(II): $2\text{Hg}^{2+} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{NO}_3 + 3\text{NH}_4^+ + 3\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1. $\text{Hg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{HgCrO}_4$ czerwono-brunatny osad 2. $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \downarrow \text{HgI}_2$ czerwony osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow \text{HgI}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_4^{2-}$ bezbarwny 3. $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{Cu}^{2+}$
Cu <sup>2+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Cu(OH)}_2$ niebieski	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{NO}_3^- + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \downarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NO}_3^-$ niebieski osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 + 8\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{OH}^-$	1. lotne sole miedzi barwią płomień palnika na kolor zielony 2. $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \downarrow 2\text{CuI}_2$ (czarny) $\rightarrow \downarrow \text{Cu}_2\text{I}_2$ (biały) + I <sub>2</sub> (brunatny) czarny osad CuI <sub>2</sub> wytrąca się tylko ze stężonych roztworów, związek rozkłada się na biały osad jodku miedzi(I) i wolny jod zabarwiający roztwór na kolor brunatny 3. $2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightarrow \downarrow \text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ czerwono-brunatny osad
Zn <sup>2+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Zn(OH)}_2$ biały osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ i rozpuszczalny również w kwasach: $\downarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Zn(OH)}_2$ biały osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow \text{Zn(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(NH}_3)_6^{2+} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	1. $2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightarrow \downarrow \text{Zn}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ - biały osad 2. $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe(CN)}_6^{3-} \rightarrow \downarrow \text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ - żółty osad
Cr <sup>3+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Cr(OH)}_3$ szarofioletowy osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika: $\downarrow \text{Cr(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_4^-$ i rozpuszczalny również w kwasach: $\downarrow \text{Cr(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Cr(OH)}_3$ szarofioletowy osad rozpuszczalny w nadmiarze stężonego amoniaku, w obecności soli amonowych: $\downarrow \text{Cr(OH)}_3 + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \downarrow [\text{Cr(NH}_3)_3]\text{Cl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ w wyniku czego otrzymuje się czerwony roztwór soli kompleksowej	1. $2\text{Cr}^{3+} + 10\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \downarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$ żółte zabarwienie roztworu 2. jony $\text{CrO}_4^{2-}$ dają barwne osady z niektórymi kationami (patrz wyżej)
Fe <sup>2+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Fe(OH)}_2$ szarozielonkawy osad na powietrzu utleniający się powoli do czerwono-brunatnego wodorotlenku żelaza(III): $\downarrow 4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow 4\text{Fe(OH)}_3$		1. $2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightarrow \downarrow \text{Fe}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ - biały osad wytrącający się w atmosferze pozbawionej tlenu 2. $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe(CN)}_6^{3-} \rightarrow \downarrow \text{Fe}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ ciemnoniebieski osad; tzw. błękit Turnbulla 3. $\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{dwumetyloglioksym} \rightarrow \text{intensywnie czerwone zabarwienie związku kompleksowego}$

Fe <sup>3+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	Fe <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> → ↓Fe(OH) <sub>3</sub> czerwonobrunatny osad		1. 4Fe <sup>3+</sup> + 3Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> → → ↓Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> ciemnoniebieski osad; tzw. błękit Pruski 2. Fe <sup>3+</sup> + 3CNS <sup>-</sup> → Fe(CNS) <sub>3</sub> krwistoczerwone zabarwienie słabo zdysocjowanego tiocyjanianu żelaza(III)
Ni <sup>2+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	Ni <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> → ↓Ni(OH) <sub>2</sub> jasnozielony	NiCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O → → ↓Ni(OH)Cl wytrąca się słabo widoczny zielonkawy osad wodorotlenosoli rozpuszczalny w nadmiarze amoniaku z utworzeniem szafirowo-fioletowego jonu kompleksowego: ↓Ni(OH)Cl + 6NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O → → Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	1. Ni <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + dwumetyloglioksym → różowo zabarwiony osad związku kompleksowego
Mg <sup>2+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	Mg <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> → → ↓Mg(OH) <sub>2</sub> biały galaretowaty osad	Mg <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> → → ↓Mg(OH) <sub>2</sub> biały galaretowaty osad (w obecności dużych ilości jonów NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> osad nie strąca się)	1. Mg <sup>2+</sup> + 1 kropla NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O <sub>stl.</sub> + 8-hydroksychinolina → → ↓zielonożółty osad związku kompleksowego
K <sup>+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	1. sole potasu barwią płomień palnika na kolor różowofioletkowy 2. K <sup>+</sup> + HClO <sub>4</sub> → ↓KClO <sub>4</sub> + H <sup>+</sup> biały osad
Na <sup>+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	1. sole sodu barwią płomień palnika na kolor żółty
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reakcja nie zachodzi z HCl reakcja nie zachodzi	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → → Na <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O ↓ ΔT ↑ NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	reakcja nie zachodzi	1. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2K <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub> + 4KOH → odczynnik Nesslera → ↓ $\left[ \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right]^+ \text{I}^- + \text{K}^+ + 7\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$

Tabela 10.2. Reakcje charakterystyczne wybranych anionów

wykrywany anion	reakcje z wybranymi odczynnikami					reakcje uzupełniające
	0,1 M AgNO <sub>3</sub>	0,5 M BaCl <sub>2</sub>	0,1 M Pb(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	0,5 M FeCl <sub>3</sub>	0,1 M KMnO <sub>4</sub>	
Cl <sup>-</sup> chlorkowy	0,1 M AgNO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup> → ↓ AgCl biały serowaty osad nie rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	0,5 M BaCl <sub>2</sub> reakcja nie zachodzi	0,1 M Pb(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> 2Cl <sup>-</sup> + Pb <sup>2+</sup> → ↓ PbCl <sub>2</sub> biały osad rozpuszczalny w wodzie na gorąco	0,5 M FeCl <sub>3</sub> reakcja nie zachodzi	0,1 M KMnO <sub>4</sub> 10Cl <sup>-</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 16H <sup>+</sup> → → 5Cl <sub>2</sub> + 2Mn <sup>2+</sup> + 8H <sub>2</sub> O roztwór odbarwia się, silny zapach chloru	-
Br <sup>-</sup> bromkowy	Br <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup> → ↓ AgBr kremowy osad nie rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	reakcja nie zachodzi	2Br <sup>-</sup> + Pb <sup>2+</sup> → ↓ PbBr <sub>2</sub> biały osad rozpuszczalny w wodzie na gorąco	4Br <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup> → [FeBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> intensywna czerwona barwa rozworu	10Br <sup>-</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 16H <sup>+</sup> → → 5Br <sub>2</sub> + 2Mn <sup>2+</sup> + 8H <sub>2</sub> O brunatny roztwór, dodany CCl <sub>4</sub> , zabarwia się na pomarańczowo	2Br <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub> → Br <sub>2</sub> + 2Cl <sup>-</sup> brunatna barwa roztworu, dodany CCl <sub>4</sub> , zabarwia się na pomarańczowo
I <sup>-</sup> jodkowy	I <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup> → ↓ AgI żółty osad nie rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	reakcja nie zachodzi	2I <sup>-</sup> + Pb <sup>2+</sup> → ↓ PbI <sub>2</sub> żółty osad rozpuszczalny w wodzie na gorąco	2I <sup>-</sup> + 2Fe <sup>3+</sup> → I <sub>2</sub> + 2Fe <sup>2+</sup> brunatno-czerwony roztwór, dodany CCl <sub>4</sub> , zabarwia się na fioletowo	10I <sup>-</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 16H <sup>+</sup> → → 5I <sub>2</sub> + 2Mn <sup>2+</sup> + 8H <sub>2</sub> O brunatno-czerwony roztwór, dodany CCl <sub>4</sub> , zabarwia się na fioletowo	1) 2I <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> + 2Cl <sup>-</sup> brunatno-czerwony roztwór, dodany CCl <sub>4</sub> zabarwia się na fioletowo 2) 2I <sup>-</sup> + Hg <sup>2+</sup> → ↓ HgI <sub>2</sub> czerwony osad rozpuszczalny w rękawiczce I <sup>-</sup> : ↓ HgI <sub>2</sub> + 2I <sup>-</sup> → [HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> bezbarwny roztwór
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> octanowy	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup> → → ↓ CH <sub>3</sub> COOAg biały osad rozpuszczalny w gorącej H <sub>2</sub> O i 2M HNO <sub>3</sub>	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	3CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup> → → (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Fe czerwone zabarwienie słabo zdysonowanego związku	reakcja nie zachodzi	reakcja z 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pojawia się zapach kwasu octowego: CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → → CH <sub>3</sub> COOH
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> węglanowy	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2Ag <sup>+</sup> → ↓ Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub> (↑ CO <sub>2</sub> ), po ogrzaniu węglan srebra rozkłada się (↑ Ag <sub>2</sub> O - - brązowy)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + Ba <sup>2+</sup> → ↓ BaCO <sub>3</sub> biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub> (↑ CO <sub>2</sub> )	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + Pb <sup>2+</sup> → ↓ PbCO <sub>3</sub> biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub> (↑ CO <sub>2</sub> )	3CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2Fe <sup>3+</sup> → ↓ Fe <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> czerwono-brunatny osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub> (↑ CO <sub>2</sub> )	reakcja nie zachodzi	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> → ↑ CO <sub>2</sub> + + H <sub>2</sub> O po dodaniu 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zachodzi rozkład węglanów



$C_2O_4^{2-}$ szczawianowy	$C_2O_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow \downarrow Ag_2C_2O_4$ biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$C_2O_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow \downarrow BaC_2O_4$ biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$C_2O_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow \downarrow PbC_2O_4$ biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$3C_2O_4^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow Fe_2(C_2O_4)_3$ , jasnożółty osad, strąca się ze słabokwaśnych lub obojętnych roztworów, rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub> i w nadmiarze jonów szczawianowych: $\downarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + C_2O_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow [Fe_2(C_2O_4)_4]^-$	$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$ odbarwienie roztworu, wydzielenie CO <sub>2</sub>	-
$CrO_4^{2-}$ chromianowy(VI)	$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$ żółty osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow \downarrow BaCrO_4$ żółty osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$CrO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow \downarrow PbCrO_4$ żółty osad nie rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$3CrO_4^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow Fe_2(CrO_4)_3$ , brunatny osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	reakcja nie zachodzi	1) reakcja z dwufenyloaminą w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> stęż. - - powstaje granatowe zabarwienie wskutek utleniania dwufenyloaminy 2) w roztworze kwaśnym chroniany przeliczają w dwuchromianach: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ 3) silne reduktory: I <sup>-</sup> ; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; S <sup>2-</sup> i in. w obecności H <sup>+</sup> redukują chromiany do Cr <sup>3+</sup>
$PO_4^{3-}$ fosforanowy(V)	$PO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow \downarrow Ag_3PO_4$ cytrynowy osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$PO_4^{3-} + Ba^{2+} + H^+ \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow BaHPO_4$ , biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$2PO_4^{3-} + 3Pb^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow Pb_3(PO_4)_2$ biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	$PO_4^{3-} + Fe^{3+} \rightarrow \downarrow FePO_4$ kremowy osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub>	reakcja nie zachodzi	1) reakcja z mieszaniną magnezową w środowisku NH <sub>4</sub> aq: $Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow MgNH_4PO_4$ , biały osad rozpuszczalny w 2M HNO <sub>3</sub> 2) molibdenian amonu wobec HNO <sub>3</sub> stęż. strąca żółty osad fosforomolibdenianu amonu: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P(Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub>

$\text{NO}_3^-$ azotanowy	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	1) reakcja z dwufenyloaminą w $\text{H}_2\text{SO}_4$ stęż. - - powstaje granatowe zabarwienie wskutek utleniania dwufenyloaminy, 2) reakcja obrączkowa: nasycony $\text{FeSO}_4$ wobec azotanów, po dodaniu paru kropli $\text{H}_2\text{SO}_4$ stęż. tworzy brunatną obrączkę $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$ siarczanowy(VI)	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$ biały osad, wytrąca się tylko ze stężonych roztworów	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4$ biały osad nie rozpuszczalny w 2M $\text{HNO}_3$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \downarrow \text{PbSO}_4$ biały osad trudno rozpuszczalny w 2M $\text{HNO}_3$	reakcja nie zachodzi	reakcja nie zachodzi	-

### 10.3. ZAGADNIENIA DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

1. Podaj poznane podczas ćwiczeń reakcje, za pomocą których można rozróżnić roztwory  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeCl}_3$ .
2. Podaj poznane podczas ćwiczeń reakcje, za pomocą których można rozróżnić jony:  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ .
3. Napisać poznane podczas ćwiczeń reakcje, za pomocą których można rozróżnić roztwory chlorku sodu i siarczanu(VI) sodu.
4. Napisać poznane podczas ćwiczeń reakcje, za pomocą których można rozróżnić roztwory ortofosforanu(V) sodu i octanu sodu.
5. Napisz poznane podczas ćwiczeń reakcje, za pomocą których można rozróżnić jony:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .
6. Jasnozielona, krystaliczna substancja A rozpuszcza się całkowicie w wodzie tworząc zielonkawy roztwór. Po dodaniu do niego  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  wytrąca się jasnozielony osad B. Natomiast podczas ogrzewania roztworu substancji A z nadmiarem roztworu NaOH wydziela się gaz C o charakterystycznym zapachu, który po pochłonięciu w wodzie daje charakterystyczną reakcję z odczynnikiem Nesslera. W środowisku utleniającym z roztworu A, w obecności anionów  $\text{OH}^-$  wytrąca się czerwono-brunatny osad D. Podaj jakie kationy wchodziły w skład substancji A, podaj wzory i nazwy związków B, C i D. Napisz równania opisanych w tym zadaniu reakcji.

### 10.4. LITERATURA POLECANA

1. T. Lipiec, Z.S. Szał, "Chemia Analityczna z Elementami Analizy Instrumentalnej", Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1980.