



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



1

Ćwiczenia laboratoryjne w chemii nieorganicznej

pod redakcją
Rafała Wysokińskiego

„Zamawianie kształcenia na kierunkach technicznych, matematycznych,
przyrodniczych - pilotaż



Niniejsze opracowanie stanowi zbiór ćwiczeń laboratoryjnych w zakresie chemii nieorganicznej, przeznaczony w zasadzie dla studentów studiów chemicznych.

Prezentowany materiał został podzielony na rozdziały w sposób autonomiczny. Przykładowo z rozdziału „Równowagi w wodnych roztworach elektrolitów” wyodrębniono rozdziały opisujące równowagi w roztworach soli trudno rozpuszczalnych oraz równowagi w roztworach związków kompleksowych (rozdziały 8 i 9).

W kolejnych rozdziałach skrypt zawiera opis ćwiczeń laboratoryjnych obrazujących procesy opisywane w chemii nieorganicznej. Na opis doświadczenia składają się: lista materiałów i odczynników chemicznych oraz charakterystyka kolejnych czynności laboratoryjnych niezbędnych do wykonania ćwiczenia. Każdy z rozdziałów zawiera wstęp teoretyczny, zawierający podstawową wiedzę encyklopedyczną, pytania kontrolne dla utrwalenia przyswojonych wiadomości oraz zbiór literatury pozwalający poszerzyć wiedzę zawartą w odpowiednich rozdziałach skryptu.

Prezentowane ćwiczenia, powstałe w oparciu o obszerną literaturę polską i zagraniczną, były opracowywane i modyfikowane przez zespół obecnych i emerytowanych pracowników Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pracujących w obszarze chemii nieorganicznej i analitycznej w składzie: Jolanta Borkowska, Tomasz Chmielewski, Piotr Drożdżewski, Marek Duczmał, Lucjusz L. Duda, Maria Kucharska-Zoń, Danuta Michalska-Fąk, Monika Grotowska, Ewa Ingier-Stocka, Andrzej Jabłoński, Barbara Kołodziej, Andrzej T. Kowal, Barbara Kułakowska-Pawlak, Danuta Dobrzyńska, Ewa Matczak-Jon, Leszek Rycerz, Jan Starosta, Teresa Tłaczała, Jerzy Wódka, Rafał P. Wysokiński, Monika Zabłocka-Malicka, Bożena Ziótek.

Wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszego opracowania niniejszym serdecznie dziękuję.

Rafał P. Wysokiński



1. PODSTAWOWE CZYNNOŚCI LABORATORYJNE.	6
1.1. WPROWADZENIE.	6
1.2. LITERATURA.	9
1.3. PYTANIA KONTROLNE.	10
1.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	10
2. REAKCJE CHEMICZNE I ICH KLASYFIKACJA.	19
2.1. WPROWADZENIE.	19
2.1.1. PODZIAŁ REAKCJI WG CHARAKTERU ZACHODZĄCYCH PRZEMIAN.	19
2.1.2. PODZIAŁ REAKCJI WG EFEKTU ENERGETYCZNEGO.	20
2.1.3. PODZIAŁ REAKCJI WG STANU FAZOWEGO REAGUJĄCYCH SUBSTRATÓW I PRODUKTÓW.	21
2.1.4. PODZIAŁ REAKCJI ZE WZGLĘDU NA WYMIANĘ ELEKTRONÓW.	22
2.1.5. PODZIAŁ REAKCJI ZE WZGLĘDU NA ICH ODWRACALNOŚĆ.	23
2.1.6. PODZIAŁ REAKCJI ZALEŻNIE OD CHARAKTERU JEDNOSTEK BIORĄCYCH UDZIAŁ W REAKCJI.	24
2.2. LITERATURA.	24
2.3. PYTANIA KONTROLNE.	25
2.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	26
3. REAKCJE CHEMICZNE II – UTLENIANIE I REDUKCJA.	32
3.1. WPROWADZENIE.	32
3.1.1. DOBÓR WSPÓŁCZYNNIKÓW W RÓWNANIACH REAKCJI UTLENIANIA I REDUKCJI.	33
3.1.1.1. METODA „UWZGLĘDNIANIA STOPNI UTLENIENIA”	33
3.1.1.2. METODA „REAKCJI POŁÓWKOWYCH”	35
3.2. LITERATURA.	36
3.3. PYTANIA KONTROLNE.	37
3.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	38
4. AKTYWNOŚĆ CHEMICZNA I ELEKTROCHEMICZNA METALI.	45
4.1. WPROWADZENIE.	45
4.2. LITERATURA.	49
4.3. PYTANIA KONTROLNE.	50
4.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	50
5. SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH.	54
5.1. WPROWADZENIE.	54



5.2. LITERATURA.	57
5.3. PYTANIA KONTROLNE.	57
5.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	58
<u>6. RÓWNOWAGA CHEMICZNA.</u>	<u>62</u>
6.1. WPROWADZENIE.	62
6.2. LITERATURA.	65
6.3. PYTANIA KONTROLNE.	65
6.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	66
<u>7. RÓWNOWAGI W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW.</u>	<u>72</u>
7.1. WPROWADZENIE.	72
7.1.1. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH SŁABYCH KWASÓW I ZASAD, DYSOCJACJA WODY.	72
7.1.2. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH KWASÓW WIELOZASADOWYCH.	76
7.1.3. WPŁYW MOCNEGO KWASU NA RÓWNOWAGĘ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU ORAZ WPŁYW MOCNEJ ZASADY NA DYSOCJACJĘ SŁABEJ ZASADY.	78
7.1.4. ROZTWORY BUFOROWE.	79
7.1.4.1. MECHANIZM DZIAŁANIA ROZTWORÓW BUFOROWYCH.	80
7.1.4.1.1. ROZTWORY BUFOROWE ZAWIERAJĄCE SŁABY KWAS (JEDNOZASADOWY) HA I SPRZĘŻONĄ Z NIM ZASADĘ (ANION SOLI SŁABEGO KWASU I MOCNEJ ZASADY).	80
7.1.4.1.2. ROZTWORY BUFOROWE ZAWIERAJĄCE SŁABĄ ZASADĘ BOH I SPRZĘŻONY Z NIĄ KWAS B ⁺ (KATION SOLI SŁABEJ ZASADY I MOCNEGO KWASU).	81
7.1.4.1.3. ROZTWORY BUFOROWE ZAWIERAJĄCE DWIE SOLE SŁABEGO KWASU (WIELOZASADOWEGO) RÓŻNIĄCE SIĘ ZAWARTOŚCIĄ ATOMÓW WODORU (KWAS H ₂ A ⁻ I SPRZĘŻONĄ Z NIM ZASADĘ HA ²⁻ ; KWAS HA ⁻ I SPRZĘŻONĄ Z NIM ZASADĘ A ²⁻).	83
7.1.4.2. WPŁYW ROZCIĘCZENIA NA PH ROZTWORÓW BUFOROWYCH.	84
7.1.4.3. POJEMNOŚĆ ROZTWORÓW BUFOROWYCH.	85
7.1.5. HYDROLIZA.	86
7.1.5.1. HYDROLIZA SOLI SŁABYCH ZASAD I MOCNYCH KWASÓW ORAZ SŁABYCH KWASÓW I MOCNYCH ZASAD TYPU NH ₄ CL, CH ₃ COONA.	86
7.1.5.2. HYDROLIZA SOLI TYPU ALCL ₃ I NA ₂ CO ₃ .	88
7.1.5.3. HYDROLIZA Z WYDZIELENIEM OSADU.	89
7.2. LITERATURA.	89
7.3. PYTANIA KONTROLNE.	90
7.4. WYKONANIE ĆWICZEŃ.	92
<u>8. SUBSTANCJE TRUDNO ROZPUSTCZALNE (ROZPUSTCZALNOŚĆ SUBSTANCJI JONOWYCH W ROZTWORACH WODNYCH).</u>	<u>106</u>



8.1. WPROWADZENIE.	106
8.1.1. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI.	107
8.1.2. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA ROZPUSZCZALNOŚĆ OSADU TRUDNO ROZPUSZCZALNEGO ZWIĄZKU JONOWEGO.	110
8.1.2.1. SIŁA JONOWA ROZTWORU.	110
8.1.2.2. ELEKTROLIT ZAWIERAJĄCY JONY WSPÓLNE Z OSADEM.	110
8.1.2.3. HYDROLIZA JONÓW POWSTAJĄCYCH W WYNIKU ROZPUSZCZANIA OSADU.	111
8.1.2.4. STĘŻENIE JONÓW WODOROWYCH W ROZTWORACH ZAWIERAJĄCYCH ANiony POCHODZĄCE OD SŁABYCH KWASÓW.	111
8.1.2.5. TWORZENIE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH.	114
8.2. LITERATURA.	115
8.3. PYTANIA KONTROLNE.	115
8.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	117
<u>9. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE.</u>	<u>127</u>
9.1. WPROWADZENIE.	127
9.1.1. NAZEWNICTWO ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH.	129
9.1.2. RÓWNOWAGI ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH W ROZTWORACH WODNYCH.	130
9.2. LITERATURA.	132
9.3. PYTANIA KONTROLNE.	132
9.4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ.	133
<u>10. PREPARATYKA I METODY ROZDZIAŁU ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH.</u>	<u>139</u>
10.1. CYKL PRZEMIAN CHEMICZNYCH.	139
10.2. STECHIOMETRIA.	143
10.3. PREPARATY NIEORGANICZNE.	145
10.4. CHROMATOGRAFIA JONOWYMIENNA - ROZDZIAŁ KATIONÓW METALI.	151
10.4.1. LITERATURA.	155
10.5. ROZDZIAŁ KATIONÓW METALI ZA POMOCĄ CHROMATOGRAFII BIBUŁOWEJ.	155



1. Podstawowe czynności laboratoryjne.

1.1. Wprowadzenie.

Do często wykonywanych czynności w laboratorium chemicznym należą: wytrącanie i roztwarzanie osadów, oddzielanie osadów od roztworu i ich przemywanie a także sporządzanie roztworów wodnych różnych substancji o określonym stężeniu.

Wytrącanie osadu polega na wydzieleniu trudno rozpuszczalnego związku, np. typu AB, podczas dodawania do jednego roztworu, zawierającego jon A, drugiego roztworu, zawierającego jon B (odczynnik strącający). Aby wytrącenie osadu było możliwe, iloczyn stężeń reagujących jonów musi być większy od iloczynu rozpuszczalności powstającego związku. Otrzymany osad powinien być trudno rozpuszczalny, czysty i o odpowiedniej postaci, która ułatwiłaby jego oddzielenie od roztworu.

Tabela 1.1. Podział osadów w zależności od ich właściwości.

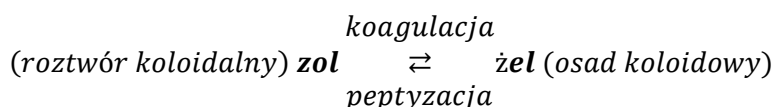
Osady	krystaliczne	<ul style="list-style-type: none"> •drobnokrystaliczne, np. BaSO_4 •grubokrystaliczne, np. $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$
	koloidowe	<ul style="list-style-type: none"> •serowate, np. AgCl •galaretowate, np. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ •hydrofilowe, np. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ •hydrofobowe, np. As_2S_3, AgCl

Osad krystaliczny jest to osad złożony z cząstek o uporządkowanej budowie sieciowej, tworzący podczas rozpuszczania na ogół roztwory rzeczywiste. Osad koloidowy złożony jest z cząstek o nie uporządkowanej budowie sieciowej, tworzący podczas rozpuszczania na ogół roztwory koloidalne (galaretowate).

Roztwór rzeczywisty jest to roztwór, w którym substancja rozpuszczona występuje w postaci pojedynczych atomów, jonów lub cząsteczek o średnicy mniejszej od 1 nm.

Roztwór koloidalny lub, krótko, **zol** zawiera cząstki o rozmiarach pomiędzy 1 a 200 nm. W roztworze koloidalnym substancja rozpuszczona znajduje się w stanie rozproszenia koloidalnego. Jeżeli cząstki substancji rozproszonej w roztworze są większe od 200 nm, to układ taki nazywamy **zawiesiną**.

Podstawowymi procesami związanymi z osadami koloidowymi, mającymi praktyczne znaczenie w chemii analitycznej, są: koagulacja i peptyzacja. Zależność między tymi procesami można przedstawić schematycznie:





Zole ze względu na wielkość cząstek składników przechodzą przez pory filtrów, co jest ich ujemną cechą z punktu widzenia analizy chemicznej. Z roztworów koloidalnych można wydzielić większe agregaty (skupiska) cząstek zwane **želami**. Żele stanowiąc zawiesinę o cząsteczkach większych, łatwiej pod wpływem sił grawitacyjnych osadzają się (sedymentują) na dnie naczynia. Proces powstawania żelu nosi nazwę koagulacji.

Koagulację koloidu przeprowadzamy przez dodanie odpowiedniego elektrolitu lub przez podwyższenie temperatury roztworu, z którego wytrącany jest osad. Np. wydzielony na gorąco żel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ należy szybko sączyć, ponieważ po ochłodzeniu ma skłonność do przechodzenia w roztwór koloidalny (peptyzacji). Wysoka temperatura sprzyja koagulacji osadu; należy jednak unikać gotowania roztworu z osadem, ponieważ osad staje się wtedy śluzowaty i trudny do sączenia, z powodu częściowego rozpadu większych aglomeratów. Zachodzi wtedy zjawisko odwrotne do koagulacji peptyzacja. W przypadku osadu wodorotlenku żelaza dopuszczalne jest przemywanie czystą, gorącą wodą, ponieważ osad ten trudno peptyzuje, a przy tym odznacza się bardzo małą rozpuszczalnością. W trochę innych warunkach należy wytrącać osad np. $\text{Al}(\text{OH})_3$, który jest związkami amfoterycznymi i, w zależności od odczynu środowiska, zachowuje się jak kwas lub zasada. Jeśli chcemy wykorzystać osad wodorotlenku glinu na potrzeby analityczne, należy wtedy zapewnić takie warunki wytrącenia aby osad wytrącić całkowicie. W tym celu wytrącanie osadu należy prowadzić w obecności soli amonowej (chlorek lub azotan) i w temperaturze bliskiej 100°C .

Aby uzyskać osad o najlepszej postaci, nadający się do szybkiego oddzielenia od roztworu i odmycia od zanieczyszczeń, należy przestrzegać następujących zasad przy wytrącaniu:

- odczynnik strącający należy dodawać powoli przy jednoczesnym mieszaniu;
- wytrącanie osadu powinno odbywać się w podwyższonej temperaturze;
- badany roztwór i dodawany odczynnik nie powinny być roztworami stężonymi;
- otrzymany osad należy przemyć gorącym roztworem odpowiedniego elektrolitu.

Teoretycznie nie jest możliwe, aby całkowicie przeprowadzić dany jon z roztworu do osadu w trakcie operacji wytrącania. W analityce umownie przyjmuje się określone stężenie graniczne, poniżej którego (10^{-5}mol/dm^3) uznać można, że dany jon został związany i wytrącony w postaci osadu.

Operację wytrącania osadu można zakończyć dopiero wtedy gdy sprawdzimy **całkowitość wytrącenia**. W tym celu czeka się na opadnięcie osadu, dodaje kilka kropel, po ścianie naczynia, odczynnika strącającego i obserwuje czy nie wytrąca się osad. Jeśli osad nie został całkowicie wytrącony, należy wytrącanie kontynuować.

W pracy laboratoryjnej uzyskany osad bardzo często należy oddzielić od roztworu. W zależności od tego jaki rodzaj osadu został wytrącony i do jakich celów chcemy go wykorzystać, stosujemy odpowiednią **metodę oddzielania**.

Jeżeli osad jest trudno rozpuszczalny, oddzielamy go od roztworu przez dekantację, sączenie albo wirowanie.

Dekantacja – polega na zlewaniu cieczy z nad osadu, stosuje się jedynie w wypadku osadów gruboziarnistych, ciężkich, łatwo opadających na dno naczynia.

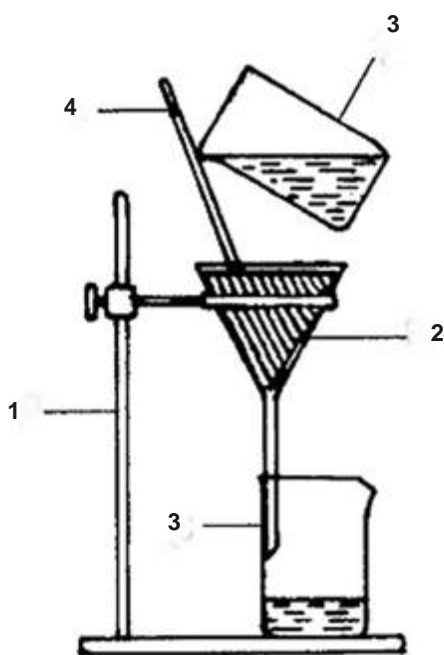


Sączenie – polega na przepuszczeniu (przefiltrowaniu) mieszaniny przez ciało porowate (bibuła filtracyjna, spiek), o wielkości por odpowiednio dobranych do charakteru osadu. Sączenie można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym bądź (w celu przyspieszenia procesu) pod obniżonym ciśnieniem. Oddzielanie osadu przez sączenie przeprowadzamy wtedy, gdy osad lub roztwór wykorzystywany jest następnie w celach analitycznych. Osady, które przed ważeniem wystarczy wysuszyć, odsąca się w tyglach szklanych z dnem porowatym. Jeśli potrzebne jest prażenie osadów, odsąca się je na specjalnych sączkach (okrągłych krążkach bibuły filtracyjnej).

W przypadku małej ilości osadu i gdy potrzebna jest duża efektywność jego oddzielenia od roztworu, stosujemy **odwirowywanie**. Jest ono często wykorzystywane w analizie jakościowej.

W laboratorium chemicznym stosuje się trzy rodzaje sączków w zależności od wielkości uzyskanych ziaren osadu. W analizie wagowej stosuje się specjalne sączki o różnym stopniu porowatości. Do sączenia osadów drobnokrystalicznych, jak np.

$BaSO_4$, CaC_2O_4 , stosuje się sączki o najmniejszych porach. Sączki te nazywa się „twardymi” i oznacza niebieskim kolorem i numerem 390. Do grubokrystalicznych osadów stosuje się sączki „średnie” oznaczone kolorem żółtym i numerem 389. Osady galaretowate, serowate sącza się na sączkach „miękkich” o największych porach. Sączki te oznacza się kolorem czerwonym lub szarym z numerem 388. Typowy zestaw do sączenia (rysunek 1.1) składa się z lejka szklanego umieszczonego w kółku metalowym i zlewki podstawionej pod wyciek z lejka w ten aby nóżka lejka dotykała ścianki zlewki. W lejku umieszcza się sączek o odpowiedniej wielkości (aby nie wystawał poza górną krawędź lejka, a raczej sięgał poniżej ok. 0,5cm)



Rysunek 1.1 Zestaw do sączenia: statyw (1), lejek z sączkiem (2), zlewka (3), bagietka(4).

i twardości, złożony na czworo i przemyty wodą destylowaną. Do sączenia stosujemy dwa rodzaje lejzków: zwykły - z krótką nóżką i analityczny – z długą nóżką. Lejki z długą nóżką umożliwiają szybsze sączenie. Aby wytrącony osad mógł być wykorzystany w celach analitycznych, a szczególnie w analizie wagowej, musi być przemyty w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczających go jonów.



Przemywanie osadów można przeprowadzać kilkoma metodami. Jedną z nich jest **przemywanie przez dekantację**. W tym przypadku po zlaniu cieczy nad osadu, wlewa się 10-30 cm³ roztworu przemywającego, miesza, pozwala osadowi opaść na dno naczynia, a klarowną (przezroczystą) ciecz ponownie zlewa nad osadu (naturalnie przez sączek). Czynności te zwykle powtarza się od 2 do 5 razy (zależnie od wymagań stawianych wobec osadu), po czym osad przenosi się na sączek przy pomocy bagietki i tryskawki (z wodą destylowaną).

Nieco inaczej przeprowadza się **przemywanie osadu na sączku**. Osad przemywa się małymi porcjami roztworu przemywającego, pozwalając każdorazowo na całkowite przesączenie się cieczy przez osad, przed dodaniem następnej porcji. Po kilkakrotnym przemyciu osadu przystępuje się do sprawdzenia, czy przemycie jest dostateczne. W tym celu pobiera się kilka kropli z ostatniej porcji przesącza i przeprowadza odpowiednią reakcję, charakterystyczną dla danego jonu, który stanowił zanieczyszczenie osadu.

Osady krystaliczne przemywa się zwykle wodą z dodatkiem soli o wspólnym jonie, w celu zmniejszenia rozpuszczalności. Np. osad siarczanu baru (BaSO₄) przemywa się wodą z dodatkiem kwasu siarkowego (H₂SO₄). Osady koloidowe przemywa się gorącą wodą z dodatkiem mocnego elektrolitu (np. NH₄Cl lub NH₄NO₃).

Procesem przeciwnym do wytrącania osadów jest ich **roztwarzanie** w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach. W laboratorium chemicznym jako rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim wodę i roztwory wodne innych substancji np. roztwory kwasów lub zasad. Często zamiast słowa „roztwarzanie” chemicy zwyczajowo używają słowa „**rozpuszczanie**”, chociaż jest to określenie prawidłowo użyte tylko w przypadku czysto fizycznego procesu przeprowadzania substancji stałej do roztworu. Jeżeli substancja przechodzi z fazy stałej do roztworu w wyniku reakcji chemicznej danej substancji z rozpuszczalnikiem to jest to proces roztwarzania. Mówimy więc o rozpuszczaniu cukru czy soli kuchennej w wodzie, ale o roztwarzaniu wodorotlenku żelaza w kwasie solnym czy miedzi w kwasie azotowym.

1.2. Literatura.

- [1] Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [2] Szał Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.
- [3] Minczewski J., Marczenko Z., „*Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*”, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
- [4] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [5] *Podstawy chemii, Ćwiczenia laboratoryjne*, pod red. K. Skudlarskiego, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
- [6] Krupkova D., Toczko B., Tumidajska Z., Baron-Hanke D., *Ćwiczenia z chemii ogólnej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [7] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.



1.3. Pytania kontrolne.

1. Czym różni się roztwór rzeczywisty od zawiesiny?
2. Jakie znasz typy osadów?
3. W jakich warunkach należy wytrącać osad aby miał odpowiednią postać nadającą się do sączenia?
4. Jak należy postępować aby spowodować koagulację osadów?
5. Podaj przykłady osadów o charakterze koloidowym.
6. Napisz reakcje charakteryzujące właściwości amfoteryczne wodorotlenku glinu
7. Omów metody oddzielania osadu od roztworu.
8. Ile gramów $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ należy odważyć, aby przygotować 250 cm^3 roztworu o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$?
9. Napisz reakcję roztwarzania $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w kwasie solnym.
10. Oblicz, jaką objętość $95,0 \%$ -wego roztworu H_2SO_4 o gęstości $1,843 \text{ g/cm}^3$ należy odmierzyć aby przygotować 250 cm^3 roztworu H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/dm^3 .
11. Jak przygotować $100,0 \text{ cm}^3$ $1,0 \%$ -wego wodnego roztworu amoniaku mając do dyspozycji $36,0 \%$ -wy roztwór amoniaku o gęstości $0,865 \text{ g/cm}^3$?
12. Należy przygotować 50 cm^3 kwasu solnego o rozcieńczeniu (1:5). Jaką objętość stężonego kwasu solnego należy odmierzyć i do jakiej objętości uzupełnić wodą?
13. Ile gramów uwodnionej soli żelaza ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) należy odważyć aby sporządzić $100,0 \text{ cm}^3$ roztworu FeCl_3 o stężeniu 1 mol/dm^3 ?

1.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 1.4.1. Przygotowanie 50 cm^3 roztworu BaCl_2 o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$.

Materiały i odczynniki: dihydrat chlorku baru(II) ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); kolba miarowa (50 cm^3); naczynko wagowe lub szkiełko zegarkowe, lejek, tryskawka.

Wykonanie: W celu przygotowania roztworu o zadanym stężeniu należy:

- obliczyć masę dihydratu chlorku baru(II) potrzebną do przygotowania roztworu;
- wykorzystując naczynko wagowe, odważyć obliczoną masę substancji stałej na wadze technicznej lub analitycznej (zależnie od wymaganej dokładności);
- przenieść naważkę z naczynka wagowego do kolby miarowej przez lejek, którego nóżkę umieszcza się w kolbie. Następnie naczynko wagowe przepłukać kilkoma niewielkimi porcjami wody destylowanej, zlewając zawartość naczynka przez lejek do kolby;
- do kolby miarowej wlać wodę destylowaną do około $\frac{1}{2}$ objętości kolby i mieszając ruchem okrężnym rozpuścić substancję;
- zawartość kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski zaznaczonej na szyjce kolby tak, aby najniższa część menisku, którą tworzy powierzchnia roztworu, była styczna do kreski na szyjce.
- kolbę zamknąć korkiem i dokładnie wymieszać sporządzony roztwór (wielokrotnie obracając kolbę do góry dnem).

Informacje dodatkowe: Naważka to dokładnie odważona na wadze analitycznej ilość substancji stałej lub cieczy.



Doświadczenie 1.4.2. Przygotowanie 100 cm³ roztworu H₂SO₄ o stężeniu 1,0 mol/dm³.

Materiały i odczynniki: 30% roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄) o gęstości $d=1,218 \text{ g/cm}^3$; kolba miarowa (100cm³); pipeta wielomiarowa (10cm³) lub cylinder miarowy (10 cm³).

Wykonanie: W celu sporządzenia 100 cm³ roztwór kwasu siarkowego o zadanym stężeniu należy:

- obliczyć objętość, kwasu siarkowego o stężeniu 30% i gęstości 1,218 g/dm³, którą należy odmierzyć, aby po rozcieńczeniu wodą do 100 cm³ uzyskać roztwór o stężeniu 1,0 mol/dm³;
- do kolby wlać około 20 cm³ wody destylowanej;
- odmierzyć pipetą miarową obliczoną objętość kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 30%;
- przenieść kwas do kolby miarowej;
- zawartość kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski zaznaczonej na szyjce kolby tak, aby najniższa część menisku, którą tworzy powierzchnia roztworu, była styczna do kreski na szyjce;
- zawartość kolby uzupełnić wodą destylowaną, zamknąć korkiem i dokładnie wymieszać (wielokrotnie obracając kolbę do góry dnem).

Doświadczenie 1.4.3. Wytrącanie osadu BaSO₄.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku baru(II) (BaCl₂); 1,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄); probówka.

Wykonanie: Do probówki o pojemności 15 cm³ wlać 3 cm³ wody destylowanej. Następnie dodać 1 cm³ 0,5M roztworu BaCl₂. Probówkę z zawartością ogrzać w łaźni wodnej, a następnie wkraplać powoli 1,0M roztwór H₂SO₄. Zawartość probówki dokładnie wymieszać. Po opadnięciu osadu sprawdzić całkowitą wytrącenia.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równanie reakcji chemicznej (zapis cząsteczkowy i jonowy) wytrącania osadu BaSO₄;*
- *Opisać barwę i postać osadu.*

Doświadczenie 1.4.4. Wytrącanie bezpostaciowego osadu Fe(OH)₃.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku żelaza(III) (FeCl₃); stężony roztwór kwasu solnego (HCl); 6,0M wodny roztwór amoniaku (NH₃·H₂O); zlewka (250 cm³).

Wykonanie: Do zlewki o poj. 250 cm³ wlać 10 cm³ 0,5M roztworu FeCl₃, dodać 50 cm³ wody oraz 5 kropli stężonego HCl. Zawartość zlewki wymieszać bagietką. Bagietkę pozostawić w zlewce. Zlewkę z roztworem podgrzać do temperatury ok. 70°C (pojawienie się pierwszych pęcherzyków powietrza na dnie zlewki). Następnie mieszając zawartość zlewki bagietką, dodawać kroplami 6,0M roztwór NH₃·H₂O. Czynność kontynuować, aż do wystąpienia wyraźnego zapachu amoniaku nad roztworem. Po opadnięciu osadu należy sprawdzić całkowitą wytrącenia przez dodanie kolejnej porcji roztworu NH₃·H₂O. Roztwór nad osadem powinien być bezbarwny i mieć odczyn zasadowy. Sprawdzenie odczynu roztworu należy wykonać



przenosząc bagietką kroplę roztworu znad osadu na papierek wskaźnikowy (uniwersalny). Papierek powinien zabarwić się na niebiesko.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równanie reakcji chemicznej (zapis cząsteczkowy i jonowy) wytrącania osadu;*
- *Opisać barwę i postać osadu.*

Doświadczenie 1.4.5. Sączenie osadu wodorotlenku żelaza(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), dobór sączka.

Materiały i odczynniki: osad $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$; zestaw do sączenia; sączki o różnej porowatości: miękki („czerwony”) i twardy („niebieski”); cylinder miarowy.

Wykonanie: Przygotować zestaw do sączenia osadów (zgodnie z opisem zawartym w części wstępnej). Następnie używając cylindra miarowego odmierzyć 10 cm^3 roztworu dokładnie wymieszanego z osadem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i przelewając po bagietce przenieść zawartość cylindra na sączek. Zmierzyć czas sączenia. Czas sączenia mierzymy od przeniesienia roztworu z osadem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na sączek do momentu, gdy na kroplę przesącza trzeba czekać powyżej 15 s. Czynności powtórzyć dla drugiego rodzaju sączka.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Porównać czasy sączenia danego typu osadu przez sączki o różnej porowatości;*
- *Wskazać typ sączka odpowiedni do sączenia bezpostaciowego osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$;*
- *Opisać barwę i klarowność przesącza.*

*Osad wodorotlenku żelaza(III) przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.4.

Doświadczenie 1.4.6. Sączenie osadu BaSO_4^* , dobór sączka.

Materiały i odczynniki: osad BaSO_4^* ; zestaw do sączenia; sączki o różnej porowatości: miękki („czerwony”) i twardy („niebieski”); cylinder miarowy.

Wykonanie: Przygotować zestaw do sączenia osadów (zgodnie z opisem zawartym w części wstępnej). Następnie używając cylindra miarowego odmierzyć 10 cm^3 roztworu dokładnie wymieszanego z osadem BaSO_4 i przelewając po bagietce przenieść zawartość cylindra na sączek. Zmierzyć czas sączenia. Czas sączenia mierzymy od przeniesienia roztworu z osadem BaSO_4 na sączek do momentu, gdy na kroplę przesącza trzeba czekać powyżej 15 s. Czynności powtórzyć dla drugiego rodzaju sączka.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Porównać czasy sączenia danego typu osadu przez o różnej porowatości;*
- *Opisać barwę i klarowność przesącza;*
- *Wskazać typ sączka odpowiedni do sączenia drobnokrystalicznego osadu BaSO_4 .*

*Osad siarczanu(VI) baru przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.3.



Doświadczenie 1.4.7. Sączenie osadów osad $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$ i BaSO_4^{**} , dobór sączka.

Materiały i odczynniki: osad $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$; osad BaSO_4^{**} ; zestaw do sączenia; sączek tzw. miękki („czerwony”), cylinder miarowy.

Wykonanie: Przygotować zestaw do sączenia osadów (zgodnie z opisem zawartym w części wstępnej). Następnie używając cylindra miarowego odmierzyć 10 cm^3 roztworu dokładnie wymieszanego z osadem BaSO_4 i przelewając po bagietce przenieść zawartość cylindra na sączek. Zmierzyć czas sączenia. Czas sączenia mierzymy od przeniesienia roztworu z osadem BaSO_4 na sączek do momentu, gdy na kroplę przesącza trzeba czekać powyżej 15 s. Czynności powtórzyć dla drugiego rodzaju osadu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać czasy sączenia różnych typów osadu przez sączek miękki;
- Opisać barwę i klarowność przesącza;
- Wskazać dla którego typu osadu odpowiedni jest użyty rodzaj sączka.

*Osad wodorotlenku żelaza(III) przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.4, **Osad siarczanu(VI) baru przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.3

Doświadczenie 1.4.8. Sączenie osadów osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i BaSO_4 , dobór sączka.

Materiały i odczynniki: $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$; osad BaSO_4^{**} ; zestaw do sączenia; sączek tzw. twardy („niebieski”); cylinder miarowy.

Wykonanie: Przygotować zestaw do sączenia osadów (zgodnie z opisem zawartym w części wstępnej). Następnie używając cylindra miarowego odmierzyć 10 cm^3 roztworu dokładnie wymieszanego z osadem BaSO_4 i przelewając po bagietce przenieść zawartość cylindra na sączek. Zmierzyć czas sączenia. Czas sączenia mierzymy od przeniesienia roztworu z osadem BaSO_4 na sączek do momentu, gdy na kroplę przesącza trzeba czekać powyżej 15 s. Czynności powtórzyć dla drugiego rodzaju osadu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać czasy sączenia różnych typów osadu przez sączek „twardy”;
- Opisać barwę i klarowność przesącza;
- Wskazać dla którego typu osadu odpowiedni jest użyty rodzaj sączka.

*Osad wodorotlenku żelaza(III) przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.4, **Osad siarczanu(VI) baru przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.3.

Doświadczenie 1.4.9. Roztwarzanie osadu wodorotlenku żelaza(III).

Materiały i odczynniki: osad $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$; 4,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,5M roztwór tiocyjanianu amonu (NH_4NCS); zestaw do sączenia; sączki o różnej porowatości: miękki („czerwony”) i twardy („niebieski”); zlewka (25 cm^3).

Wykonanie: Przygotować zestaw do sączenia osadów (zgodnie z opisem zawartym w części wstępnej). Osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ przenieść ilościowo na sączek. Następnie osad na sączku rozwinąć w gorącym kwasie solnym. W tym celu zagrzać w zlewce 20 cm^3 4,0M roztworu HCl i wprowadzać (za pomocą pipetki) porcjami na sączek, aż do



roztworzenia osadu. Osad polewać kwasem dookoła sączka zaczynając od góry. Po wykorzystaniu przygotowanej objętości kwasu i nie całkowitym roztworzeniu osadu do dalszego roztwarzania osadu należy wykorzystać przesącz. Po całkowitym roztworzeniu osadu, sączek przemyć kilkukrotnie wodą destylowaną z tryskawki (do zaniku żółtego zabarwienia sączka). Sprawdzić całkowite roztworzenie osadu wykonując reakcję charakterystyczną dla jonów żelaza(III). W tym celu pobrać na płytkę porcelanową kroplę przesącza i dodać kroplę roztworu NH_4NCS . Brak krwistoczerwonego zabarwienia roztworu świadczy o całkowitym roztworzeniu osadu (brak jonów Fe(III) na sączku).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równanie reakcji chemicznej (zapis jonowy i cząsteczkowy) zachodzącej w czasie roztwarzania osadu;*
- *Napisać równanie reakcji chemicznej (zapis jonowy i cząsteczkowy) charakterystycznej dla jonów żelaza(III) z jonami tiocjananowymi.*

*Osad wodorotlenku żelaza(III) przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.4.

Doświadczenie 1.4.10. Suszenie soli.

Materiały i odczynniki: hydrat CoCl_2 ($\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); tygiel porcelanowy; suszarka.

Wykonanie: 1 g uwodnionego chlorku kobaltu(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) umieścić w porcelanowym tyglu i wstawić do suszarki. Suszyć w temperaturze 110-120 °C przez ok. 1 godzinę.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować zmianę barwy soli podczas suszenia;*
- *Napisać równanie zachodzącej reakcji chemicznej.*

Doświadczenie 1.4.11. Prażenie soli.

Materiały i odczynniki: hydrat CoCl_2 ($\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); tygiel porcelanowy; palnik z trójkątem porcelanowym.

Wykonanie: 1 g uwodnionego chlorku kobaltu(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) umieścić w porcelanowym tyglu i prażyć w tyglu porcelanowym nad płomieniem palnika przez około 20 min.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować zmianę barwy soli podczas prażenia;*
- *Napisać równanie zachodzącej reakcji chemicznej.*

Doświadczenie 1.4.12. Otrzymywanie zawiesiny kredy w wodzie.

Materiały i odczynniki: sproszkowana kreda.

Wykonanie: Do próbki zawierającej 3 cm^3 wody dodać ok. 0,5 g sproszkowanej kredy i silnie wstrząsnąć zawartość próbki.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na rozwarstwianie się mieszaniny;*
- *Co stanowi w tej zawieszynie ośrodek dyspersyjny, a co fazę rozproszoną?*



Doświadczenie 1.4.13. Otrzymywanie emulsji benzenu w wodzie.

Materiały i odczynniki: benzen; 1% roztwór mydła.

Wykonanie: Dwie probówki napęlić wodą do połowy objętości i dodać do każdej z nich po 4-6 kropli benzenu. Do pierwszej probówki dodać 5 kropli 1% roztworu mydła. Zawartość probówek dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na trwałość i barwę emulsji w obu probówkach, porównać szybkość jej rozwarstwiania.*

Informacje dodatkowe: Roztwór mydła dodaje się w celu zwiększenia trwałości emulsji, aniony kwasu tłuszczowego tworzą błonkę na powierzchni kropelek benzenu, a równomierny ładunek kropelek utrudnia ich łączenie się i rozwarstwianie emulsji.

Doświadczenie 1.4.14. Otrzymywanie roztworu koloidalnego wodorotlenku żelaza(III) w wyniku hydrolizy soli żelaza(III).

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku żelaza(III).

Wykonanie: Zlewkę o pojemności 20-50 cm³, zawierającą 10 cm³ wody umieścić na płytce metalowej i podgrzać wodę do wrzenia. Po chwili dodać (mieszając zawartość zlewki) 7 kropli 0,50M FeCl₃, ogrzewać zlewkę z roztworem jeszcze przez 2 minuty.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na postać i zabarwienie zolu wodorotlenku żelaza(III).*

Doświadczenie 1.4.15. Otrzymywanie koloidalnego roztworu siarki.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór tiosiarczanu sodu; 0,5M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄).

Wykonanie: Do probówki zawierającej 1 cm³ 0,50M Na₂S₂O₃ dodać 1 cm³ 0,50M H₂SO₄. Zawartość probówki dokładnie wymieszać. Probówkę z zawartością podgrzać w łaźni wodnej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na postać i zabarwienie wydzielającej się siarki.*

Doświadczenie 1.4.16. Otrzymywanie koloidalnego siarczku antymonu(III).

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄); 0,5M roztwór chlorku antymonu(III) (SbCl₃); 0,5M roztwór amidu kwasu tiooctowego CH₃CSNH₂ (AKT).

Wykonanie: W probówce umieścić 3 cm³ wody, 3 krople 0,50M H₂SO₄, 1 kroplę 0,50M SbCl₃ i 5 kropli 0,50M amidu kwasu tiooctowego (AKT). Zawartość probówki dokładnie wymieszać. Probówkę z zawartością podgrzać w łaźni wodnej ok. 5 minut.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Podać skład i postać miceli siarczku antymonu(III), wiedząc, że na powierzchni jądra miceli adsorbują się jony HS pochodzące z dysocjacji siarkowodoru.*



Doświadczenie 1.4.17. Otrzymywanie roztworu koloidalnego srebra metodą redukcji.

Materiały i odczynniki: 0,0010M roztwór azotanu(V) srebra(I) (AgNO_3); 1% roztwór taniny; 1% roztwór węglanu(IV) sodu (Na_2CO_3).

Wykonanie: Do próbówki nalać 3 cm^3 0,0010M AgNO_3 , 2 krople 1% roztworu taniny (łagodny reduktor) i 1 kroplę 1% roztworu Na_2CO_3 . Otrzymany roztwór dokładnie wymieszać i ogrzewać w łaźni wodnej przez ok. 3 minuty.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na barwę otrzymanego zolu srebra.*

Doświadczenie 1.4.18. Koagulacja zolu wodorotlenku żelaza(III) wskutek działania elektrolitów.

Materiały i odczynniki: osad wodorotlenku żelaza(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)*; 0,5M roztwór siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4); 0,5M roztwór chlorku sodu (NaCl).

Wykonanie: Do trzech probówek nalać po 2 cm^3 zolu wodorotlenku żelaza(III). Następnie do pierwszej dodać: 2 cm^3 0,50M NaCl , do drugiej 2 cm^3 0,50M Na_2SO_4 , a do trzeciej 2 cm^3 nasyconego roztworu NaCl .

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jaki jest wpływ zastosowanych odczynników na koagulację badanego zolu?*

* Osad wodorotlenku żelaza(III) przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.4.

Doświadczenie 1.4.19. Koagulacja zolu siarczku miedzi(II) pod wpływem ogrzewania.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO_4); 0,5M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 0,5M roztwór amidu kwasu tiooctowego CH_3CSNH_2 (AKT).

Wykonanie: Do próbówki zawierającej 1 cm^3 wody dodać 3 krople 0,50M CuSO_4 , 3 krople 0,50M H_2SO_4 i 10 kropli 0,50M AKT. Probówkę umieścić we wrzącej łaźni wodnej na okres 3 minut.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na postać siarczku miedzi(II) przed i po ogrzaniu.*

Doświadczenie 1.4.20. Powstawanie żelu kwasu krzemowego(IV).

Materiały i odczynniki: 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 10% roztwór krzemianu(IV) sodu (Na_2SiO_3).

Wykonanie: Do próbówki zawierającej 2 cm^3 2,0M HCl dodać, wstrząsając jednocześnie zawartość próbówki, 2 cm^3 10% roztworu krzemianu(IV) sodu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na powstający żol kwasu krzemowego, który stopniowo przechodzi w żel.*



Doświadczenie 1.4.21. Koloidy ochronne.

Materiały i odczynniki: 0,0010M roztwór azotan(V) srebra(I) (AgNO_3); 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,50% koloidalny roztwór żelatyny; 1,0M roztwór chlorku sodu (NaCl).

Wykonanie: Do dwóch probówek dodać po 2 cm^3 0,10M AgNO_3 i 1 kropli 2,0M HCl. Do pierwszej probówki dodać 2 cm^3 0,50% koloidalnego roztworu żelatyny, do drugiej taką samą objętość wody destylowanej. Wymieszać roztwory bagietką i dodać do obu probówek po 1 kropli 1,0M NaCl.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jaki jest wpływ dodatku żelatyny na trwałość zolu AgCl ?*

Doświadczenie 1.4.22. Wzajemna koagulacja zoli.

Materiały i odczynniki: nasycony, wodny roztwór kwasu siarkowodorowego (H_2S); 0,50M roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO_4); osad wodorotlenku żelaza(III)*.

Wykonanie: Probówkę napełnić 2 cm^3 wodnego, nasyconego roztworu siarkowodoru (woda siarkowodorowa) i dodać 1 kroplę 0,50M CuSO_4 . Dokładnie wymieszać zawartość probówki. Zaobserwować zabarwienie otrzymanego zolu siarczku miedzi(II). Do probówki z zolem siarczku miedzi(II) dodać 2 cm^3 zolu wodorotlenku żelaza(III) otrzymanego w doświadczeniu 1.4.4.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Podać skład i postać siarczku miedzi(II), biorąc pod uwagę, że na powierzchni cząstki koloidalnej adsorbują się jony HS^- pochodzące z dysocjacji siarkowodoru;*
- *Dlaczego nastąpiła koagulacja?*

*Osad wodorotlenku żelaza(III) przygotować zgodnie z procedurą z doświadczenia 1.4.4.

Doświadczenie 1.4.23. Rozdzielanie mieszaniny soli przez krystalizację.

Materiały i odczynniki: stały azotan(V) potasu (KNO_3); stały chlorek niklu(II) (NiCl_2).

Wykonanie: W suchej probówce odważyć 2,0 + 0,1 g odpowiednio KNO_3 i NiCl_2 . Następnie dodać 5 cm^3 H_2O i ogrzewać probówkę w łaźni wodnej. Po całkowitym rozpuszczeniu się osadu probówkę ochłodzić (początkowo na powietrzu, później w zimnej wodzie). Kiedy przestaną wydzielać się kryształki soli, zdekantować dokładnie ciecz znad osadu (godząc się na pewne straty substancji stałej). Do osadu w probówce dodać 1 cm^3 wody i ponownie ogrzać zawartość w łaźni wodnej i ponownie po rozpuszczeniu się osadu, ochłodzić. Gdyby sól nie chciała krystalizować, potrzebować bagietką ścianki probówki. Ponownie zdekantować ciecz z nad osadu. Jeżeli po dekantacji osad jest nadal zabarwiony na zielono, można ponownie przeprowadzić procedurę rekrystalizacji z mniejszej ilości wody ($0,5\text{-}1 \text{ cm}^3$).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zanotować barwy soli KNO_3 i NiCl_2 ;*
- *Która sól oddzielana jest od osadu w procesie dekantacji?*



Doświadczenie 1.4.24. Krystalizacja siarki z benzenu.

Uwagi: Stosowany w doświadczeniu benzen jest trujący i łatwopalny!

Materiały i odczynniki: stała siarka (S); metanol (CH₃OH); benzen (C₆H₆).

Wykonanie: Do małej, suchej probówki wsypać kilka kryształków siarki (ok. połowy ziarnka grochu). Do probówki dodać 2-3 cm³ benzenu. Probówkę wraz z zawartością zanurzyć na chwilę w gorącej łaźni wodnej. Po doprowadzeniu do wrzenia (temperatura wrzenia benzenu – 80°C), wyjąć probówkę z łaźni i obserwować zjawiska zachodzące w czasie stygnięcia cieczy.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na postać (kształt) kryształów siarki wydzielających się z roztworu.*

Doświadczenie 1.4.25. Otrzymywanie kryształów siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄).

Materiały i odczynniki: stały siarczan(VI) miedzi(II) (CuSO₄·5H₂O); zestaw do sączenia.

Wykonanie: W małej, suchej zlewce odważyć 12,0±0,2 g CuSO₄·5H₂O. następnie do zlewki dodać 30 cm³ wody. Zawartość zlewki ogrzewać przez kilka minut (co najwyżej do temp. 40°C), przez cały czas mieszając roztwór bagietką. Po zaprzestaniu ogrzewania roztwór przesączyć do zlewki o obj. ok. 50 cm³.

Na nitce zawiesić mały kryształek CuSO₄. Nitkę przymocować do kawałka drutu opartego o krawędź zlewki. Długość nitki powinna być taka, by kryształek znajdował się mniej więcej w połowie objętości roztworu. gdyby w międzyczasie pojawiły się w roztworze kryształki soli, roztwór należy ponownie przesączyć. Zlewkę po zanurzeniu w niej nitki z przymocowanym kryształkiem CuSO₄ przykryć bibułą. W bibule należy wykonać kilka otworów umożliwiających swobodne odparowywanie wody. przykrytą zlewkę pozostawić przez tydzień.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na postać (kształt) otrzymanego kryształu CuSO₄.*

Informacje dodatkowe: Istnieją dwie podstawowe metody otrzymywania monokryształów związków rozpuszczalnych w wodzie:

- powolne ochładzanie roztworu nasyconego (można stosować w przypadku substancji, których rozpuszczalność w wodzie znacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury);
- powolne odparowywanie rozpuszczalnika z roztworu nasyconego w stałej temperaturze (można stosować w każdym przypadku);
- aby otrzymać możliwie duże kryształy, należy maksymalnie ograniczyć liczbę rosnących równocześnie w roztworze kryształów (najlepiej do jednego).



2. Reakcje chemiczne i ich klasyfikacja.

2.1. Wprowadzenie.

Reakcją chemiczną nazywamy proces, w którym jedna lub kilka substancji chemicznych ulega przemianie tworząc nową lub nowe substancje, w wyniku zerwania jednych, a utworzenia innych wiązań między atomami reagujących cząsteczek lub jonów. Związane to jest zawsze ze zmianami energetycznymi w układzie reagującym. Gdy zachodzi reakcja chemiczna występują często widoczne oznaki, przebiegającego procesu. Mogą zmieniać się barwy, wytrącać osady lub wydzielać się gazy. Przebieg reakcji zapisujemy w postaci równania chemicznego, które jest symbolicznym przedstawieniem obserwowanych zjawisk chemicznych.

Reakcje chemiczne można klasyfikować na wiele sposobów, w zależności od wyróżniających je cech, biorąc pod uwagę:

1. charakter przemiany (reakcje syntezy, analizy, wymiany),
2. efekt energetyczny towarzyszący przemianie chemicznej (reakcje egzotermiczne i endotermiczne),
3. stan fazowy reagujących substratów i produktów (reakcje homogeniczne i heterogeniczne),
4. wymianę elektronów między reagującymi cząsteczkami (reakcje oksydacyjno-redukcyjne i reakcje bez wymiany elektronów),
5. odwracalność reakcji (równowagowe i nierównowagowe),
6. charakter jednostek biorących udział w reakcji (reakcje jonowe, cząsteczkowe, rodnikowe).

2.1.1. Podział reakcji wg charakteru zachodzących przemian.

Biorąc pod uwagę liczbę substratów i produktów biorących udział w reakcji możemy je podzielić na: reakcje syntezy, analizy i wymiany.

Reakcja syntezy - otrzymywanie z dwu lub więcej reagentów, nowej, bardziej złożonej substancji, zawierającej wszystkie atomy zawarte w substratach.



Szczególnym przypadkiem syntezy jest reakcja dimeryzacji, czyli proces łączenia się dwu cząsteczek tego samego rodzaju w cząsteczki większe, np.:

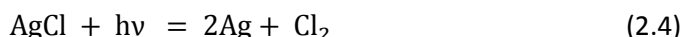


Reakcja analizy (reakcja rozkładu) – rozłożenie substancji na związki prostsze lub pierwiastki. Rozkład związku może następować:

- pod wpływem ogrzewania (dysocjacja termiczna)

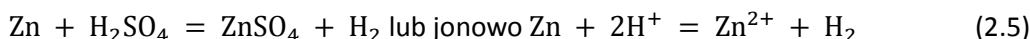


- pod wpływem światła (fotoliza)

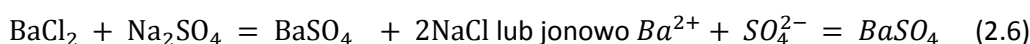


Reakcje wymiany:

- **pojedynczej** – dwie lub więcej substancji prostych i złożonych przekształca się w dwie lub więcej substancji, przy czym jedna z nich jest prosta



- **podwójnej** – dwie lub więcej substancji złożonych przekształca się w inne substancje złożone



2.1.2. Podział reakcji wg efektu energetycznego.

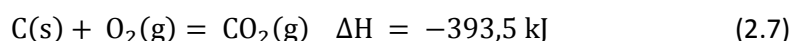
Zasadniczo wszystkie przemiany fizyczne i chemiczne wiążą się z wytworzeniem lub zużyciem energii. Dla przemian chemicznych zachodzących pod stałym ciśnieniem wielkość efektu energetycznego charakteryzuje wydzielone lub pobrane ciepło, które w tym wypadku jest równe zmianie entalpii reakcji (ΔH_r). Standardowe ciepło reakcji chemicznej określa wyrażenie:

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H(\text{tworzenia produktów}) - \Sigma \Delta H(\text{tworzenia substratów})$$

Zmiana entalpii zależy od rodzaju reakcji, liczności, ciśnienia i temperatury i może przybierać wartości dodatnie i ujemne. Porównywanie zmian entalpii dla różnych reakcji wymaga określenia warunków standardowych: temperatury ($T=298 \text{ K}$) i ciśnienia ($p=101,325 \text{ kPa}$).

Jeżeli entalpia produktów jest mniejsza od entalpii substratów wówczas ciepło rozpatrywanej reakcji jest wydzielane do otoczenia, czyli zmiana entalpii układu jest ujemna, przebiega **proces egzotermiczny ($\Delta H < 0$)**.

Rozpatrzmy proces spalania węgla w tlenie:



Reakcji jednego mola węgla z jednym molem tlenu cząsteczkowego prowadzącej do powstania jednego mola ditlenku węgla (reakcja spalania), towarzyszy ciepły przepływ 395,5 kJ energii od reagentów do otoczenia.

W przypadku pobierania ciepła z otoczenia, czyli dodatniej zmiany entalpii układu, zachodzi **proces endotermiczny ($\Delta H > 0$)**



Z reakcji wynika, że rozkładowi dwóch moli tlenku wapnia, prowadzącemu do powstania dwóch moli wapnia i jednego mola tlenu cząsteczkowego towarzyszy przepływ 1270,2 kJ energii cieplnej z otoczenia do reagentów.



Tabela 2.1. Standardowe entalpie molowe tworzenia niektórych związków nieorganicznych w warunkach standardowych (kJ/mol).

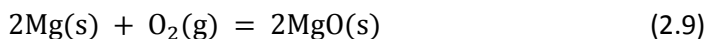
Związek ^{a,b}	ΔH°
CO(g)	-110,5
CO ₂ (g)	-393,5
CaCO ₃ (kalcyt)	-1206
CaO(s)	-635,1
HCl(g)	-92,3
NO ₂ (g)	33,9
NH ₄ Cl(s)	-17,9
MgO(s)	-600,1
CuO(s)	-155,2
NO(g)	90,4

^aJeżeli rozpatrujemy entalpię rozpadu związków należy zmienić znak ΔH° na przeciwny; ^bWskaźniki g, c, s oznaczają, że dana substancja znajduje się odpowiednio w stanie gazowym, ciekłym lub stałym. Używamy tych wskaźników wyjątkowo, gdy chcemy ten stan wyraźnie zaznaczyć.

Zmianę entalpii jaka towarzyszy syntezie jednego mola związku chemicznego z substancji prostych w warunkach standardowych (ΔH_{tw}) nazywamy molową standardową entalpią tworzenia związku.

Ponieważ entalpia molowa termicznego rozkładu tlenku wapnia wynosi 635,1kJ, (przeciwny znak do molowej entalpii tworzenia – tabela 2.1), a ze współczynników stechiometrycznych wynika, że w reakcji biorą udział dwa mole tlenku wapnia, więc efekt cieplny będzie dwukrotnie większy.

Reakcje egzotermiczne są zwykle reakcjami samorzutnymi, do zapoczątkowania których wystarczy zetknięcie się reagentów. Niektóre reakcje wymagają jednak zainicjowania przez doprowadzenie do układu niewielkiej ilości energii (energia aktywacji), po czym reakcja biegnie już samorzutnie (np. spalanie magnezu w powietrzu).



2.1.3. Podział reakcji wg stanu fazowego reagujących substratów i produktów.

Faza jest to część lub całość układu, która wykazuje w całej masie jednakowe właściwości fizyczne i jest oddzielona wyraźnie od reszty układu (otoczenia).

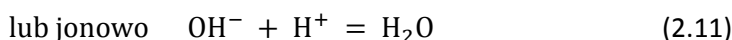
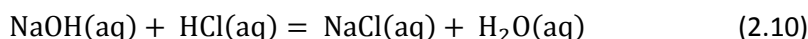
Jedną fazą jest np. mieszanina gazów, jednorodny roztwór ciekły, kryształy dowolnej soli. Natomiast dwie odmiany krystalograficzne tej samej substancji (np. CaCO₃) są dwiema oddzielnymi fazami (kalcyt i aragonit). Ilość faz w reakcji liczymy



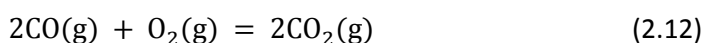
podczas jej trwania wg równania sumarycznego (produkty reakcji pośrednich nie tworzą odrębnych faz).

Jeżeli podczas trwania reakcji substraty i produkty znajdują się w tej samej fazie to zachodzi reakcja **homogeniczna** (jednofazowa), Dotyczy to:

- reakcji w roztworach całkowicie mieszających się ze sobą,



- reakcji w fazie gazowej w całej objętości (bez udziału powierzchni stałych i ciekłych)

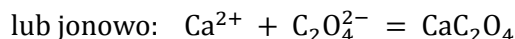


Natomiast reakcje **heterogeniczne** (wielofazowe) przebiegają na granicy dwu faz z udziałem katalizatora lub bez. Należą do nich :

- ✓ wszystkie reakcje przebiegające z udziałem faz stałych,



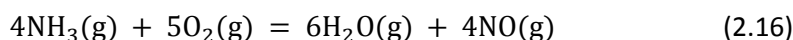
- ✓ reakcje w których powstający produkt jest w innej fazie niż substraty,



- ✓ reakcje w których substraty znajdują się w różnych fazach,

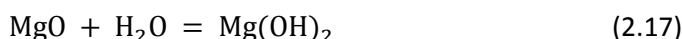


- ✓ reakcje w których substraty i produkty znajdują się w tej samej fazie, ale reakcja przebiega na powierzchni granicznej z inną fazą (np. spalanie amoniaku w obecności katalizatora platynowego w temperaturze 1100 K)



2.1.4. Podział reakcji ze względu na wymianę elektronów.

Jeżeli w czasie trwania reakcji stopień utlenienia żadnego z pierwiastków nie ulega zmianie przebiega reakcja bez wymiany elektronów.



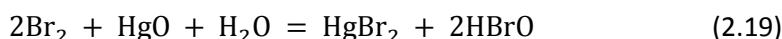
W reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych zachodzi wymiana elektronów między reagującymi substratami oraz związana z tym zmiana stopnia utlenienia pierwiastków. Reakcji utlenienia zawsze towarzyszy proces redukcji. Ze względu na miejsce występowania utleniacza i reduktora wyróżnia się:



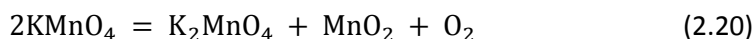
- ✓ „zwykłe” reakcje utleniania i redukcji, w których atomy pierwiastka pobierające elektrony i atomy pierwiastka oddające elektrony występują w różnych substancjach chemicznych



- ✓ reakcje dysproporcjonowania, w których atomy pobierające i oddające elektrony występują w tej samej substancji chemicznej i na tym samym stopniu utlenienia i dotyczą atomów tego samego pierwiastka



- ✓ reakcje utleniania i redukcji wewnątrzcząsteczkowej, w których atomy pobierające i oddające elektrony występują w tej samej cząsteczce bądź jonie i dotyczą atomów różnych pierwiastków lub atomów tego samego pierwiastka różniących się stopniem utlenienia



Szczegółowe informacje o reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych podano w ćwiczeniu „Reakcje chemiczne II – utlenianie i redukcja” (rozdział 3.).

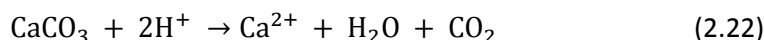
2.1.5. Podział reakcji ze względu na ich odwracalność.

Zasadniczo wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne z teoretycznego punktu widzenia. W praktyce istnieją reakcje, które można uważać za **nieodwracalne**. Mamy z nimi do czynienia wtedy, gdy:

- ✓ reakcje odwrotne prowadzące do odtworzenia substratów wymagają skrajnych warunków (np. spalanie glinu w tlenie):



- ✓ jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji (układ otwarty):



Jeżeli reakcja rozkładu węglanu wapnia przebiega w układzie zamkniętym, to wówczas po pewnym czasie ustali się stan równowagi chemicznej między substratami i produktami.

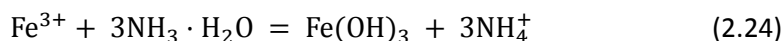
Szczególnym przypadkiem reakcji odwracalnych są reakcje równowagowe, tzn. mogą przebiegać w dwu przeciwnych kierunkach jednocześnie. Po pewnym czasie ustala się stan równowagi chemicznej, (patrz: ćwiczenie „Równowaga chemiczna”) charakteryzujący się tym, że obok siebie mogą istnieć zarówno substraty jak i produkty. Jeżeli w danych warunkach reakcja nie zachodzi do końca i po pewnym czasie ustala się stan równowagi chemicznej. W zależności od czynników zewnętrznych (temperatury, ciśnienia) oraz stężeń reagentów położenie stanu równowagi reakcji chemicznej może ustalić się z przewagą produktów bądź substratów. Jako przykład rozpatrzmy syntezę tlenku siarki(VI):



Jeżeli zwiększymy stężenie SO_3 to nastąpi przesunięcie położenia stanu równowagi i odtworzenie substratów (SO_2 , O_2). Natomiast wzrost stężenia np. O_2 przesuwa położenie stanu równowagi w prawo.

2.1.6. Podział reakcji zależnie od charakteru jednostek biorących udział w reakcji.

Reakcje jonowe są to reakcje, w których przynajmniej jeden z substratów lub produktów występuje w postaci jonów (przynajmniej jeden z nich). Oznacza to, że jeśli obok jonów występują jako substraty lub produkty cząsteczki (słabe elektrolity, związki trudno rozpuszczalne) to reakcja jest jonowa.



W **reakcjach cząsteczkowych** wszystkie substraty i produkty występują w postaci cząsteczek lub atomów:



Do **reakcji cząsteczkowych** należy też zakwalifikować reakcje w fazie stałej zachodzące między związkami jonowymi:



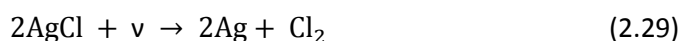
Należy odróżnić typ reakcji od zapisu równania reakcji. Reakcja jonowa może być zapisana w sposób jonowy i cząsteczkowy:



natomiast reakcja cząsteczkowa może być zapisana tylko w sposób cząsteczkowy.



Reakcje rodnikowe przebiegają z udziałem wolnych rodników wytworzonych przez pochłonięcie kwantu promieniowania.



2.2. Literatura.

- [1] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] Szał Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.
- [3] Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L., *Chemia nieorganiczna-podstawy*, PWN, Warszawa, 1998
- [4] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.



2.3. Pytania kontrolne.

1. Jaki proces nazywamy reakcją chemiczną?
2. Wymień znane sposoby podziału reakcji chemicznych.
3. Podaj po dwa przykłady reakcji: syntezy, analizy, wymiany. Napisz odpowiednie równania chemiczne.
4. Zdefiniuj terminy: proces egzotermiczny i endotermiczny. Jakie są znaki ΔH każdego z tych procesów?
5. Korzystając z tabeli zamieszczonej w części teoretycznej podaj po dwa dowolne przykłady reakcji: egzotermicznych i endotermicznych. Napisz równania chemiczne do podanych przykładów.
6. Napisać reakcje chemiczne dwu dowolnych procesów dysocjacji termicznej.
7. Które z podanych reakcji przebiegają do całkowitego wyczerpania przynajmniej jednego z substratów, a które prowadzą do stanu równowagi?
 - a) $H_2 + I_2 = 2HI$
 - b) $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$
 - c) $Si + O_2 = SiO_2$
 - d) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
8. Podczas prażenia węglanu wapnia otrzymujemy ditlenek węgla i tlenek wapnia. Ułożyć równanie reakcji i zaklasyfikować ją wg następujących kryteriów: charakter przemiany, efekt energetyczny, stan fazowy reagentów i wymiana elektronów.
9. Ułożyć równanie reakcji spalania magnezu w ditlenku węgla. Dokonać klasyfikacji tej reakcji wg następujących kryteriów: charakter przemiany, efekt energetyczny, stan fazowy reagentów, wymiana elektronów.
10. Napisać równanie redukcji tlenku miedzi(II) przy pomocy węgla drzewnego. Ułożyć równanie reakcji i zaklasyfikować ją wg następujących kryteriów: charakter przemiany, efekt energetyczny, stan fazowy reagentów, wymiana elektronów.
11. Uzupełnij współczynniki stechiometryczne reakcji i określ jej przynależność ze względu na: charakter przemiany, efekt energetyczny, stan fazowy reagentów i wymianę elektronów:
$$KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \quad \Delta H > 0$$
12. Uzupełnij współczynniki stechiometryczne reakcji i określ jej przynależność ze względu na: schemat reakcji, efekt energetyczny, stan fazowy reagentów i wymianę elektronów:
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + H_2O \quad \Delta H < 0$$
13. Napisz reakcje chemiczne dwu dowolnych reakcji równowagowych.
14. Napisz reakcje chemiczne dwu dowolnych reakcji nierównowagowych.
15. Co jest charakterystycznego w reakcji rozkładu $AgCl$?
16. Określić liczbę faz w następujących reakcjach: reakcji dysocjacji termicznej siarczanu wapnia, reakcji zobojętniania wodorotlenku sodu za pomocą kwasu siarkowego(VI), spalania węgla w tlenie.
17. W wyniku spalania gazowego amoniaku w tlenie na powierzchni katalizatora powstaje para wodna i tlenek azotu(II). Czy jest to reakcja homogeniczna czy heterogeniczna?



2.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 2.4.1. Spalanie magnezu w powietrzu.

Materiały i odczynniki: wstążka magnezowa (Mg); 0,1% roztwór fenoloftaleiny, drut żelazny.

Wykonanie: Na końcu żelaznego grubego drutu umocować kawałek cienkiej wstążki magnezowej. Do zlewki wlać 50 cm³ wody destylowanej i dodać 2-3 krople 0,1% roztworu fenoloftaleiny. Następnie spalić nad zlewką wstążkę magnezową tak, aby produkt reakcji opadł do zawartej w niej wody (**unikać patrzenia na płonącą wstążkę magnezową**!). Po wymieszaniu roztworu obserwować jego barwę i klarowność.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Napisać równania reakcji spalania magnezu (a);*
- *napisać równania reakcji powstałego produktu spalania z wodą (b);*
- *Wiedząc, że fenoloftaleina przy pH < 8,3 jest bezbarwna, powyżej pH=10 przyjmuje barwę purpurowo-czerwoną, a w zakresie pH od 8,3 do 10 wykazuje przejściową barwę różową określ jakie jony wywołują różowe zabarwienie fenoloftaleiny?*
- *Określić typ reakcji (a) i (b) wg następujących kryteriów z części teoretycznej: (a) 1,2,3,4,6; (b) 1,3,4.*

Doświadczenie 2.4.2. Spalanie magnezu w CO₂.

Materiały i odczynniki: wstążka magnezowa (Mg); cylinder, szkiełko zegarkowe; butla z CO₂.

Wykonanie: Na końcu żelaznego grubego drutu umocować kawałek cienkiej wstążki magnezowej. Następnie zapalić wstążkę magnezową i szybko wprowadzić do dolnej części cylindra wypełnionego CO₂. Po spaleniu magnezu, drut szybko wyjąć i przykryć cylinder szkiełkiem (**unikać patrzenia w płonącą wstążkę magnezową**!).

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Opisać kolor powstałego produktu spalania magnezu;*
- *Napisać równania chemiczne reakcji spalania magnezu w dwutlenku węgla;*
- *Określić typ reakcji wg następujących kryteriów z części teoretycznej: 1,2,3,4,6.*

Doświadczenie 2.4.3. Badanie efektu cieplnego reakcji zobojętniania.

Materiały i odczynniki: 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,1% roztwór fenoloftaleiny; probówka.

Wykonanie: Do 5 cm³ 2,0M roztworu NaOH dodać **kroplę** 0,1% roztworu fenoloftaleiny. Następnie dodawać po 1 cm³ (pipetką plastikową) 2,0M roztwór HCl. Po każdej porcji kwasu dokładnie wymieszać zawartość probówki. Dodawanie HCl powtarzać aż do trwałego odbarwienia roztworu (całkowite zobojętnienie zasady). Efekt energetyczny reakcji można stwierdzić dotykając ręką dolnej części probówki.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Napisać równanie reakcji (zapis jonowy i cząsteczkowy) zobojętnienia zasady;*
- *Określić typ reakcji zobojętnienia wg następujących kryteriów: 1,2,3,4,6.*



Doświadczenie 2.4.4. Otrzymywanie i roztworzenie wodorotlenku glinu(III).

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku glinu(III) (AlCl_3); 1,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 1,0M roztwór kwasu solnego (HCl); probówki.

Wykonanie: Do dwóch probówek wprowadzić po 1 cm^3 roztworu chlorku glinu(III) i do każdej dodawać kroplami roztwór NaOH (ok. 1 cm^3), aż do utworzenia się osadu Al(OH)_3 . Następnie do pierwszej probówki dodać 3 cm^3 roztworu HCl , do drugiej tyle samo roztworu NaOH . Zawartość probówek dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równania przeprowadzonych reakcji (zapis jonowy i cząsteczkowy):*
(a) powstawania osadu Al(OH)_3 , (b) roztwarzania Al(OH)_3 w NaOH ,
(c) roztwarzania Al(OH)_3 w HCl ;
- *Określić typ reakcji (a,b,c) wg następujących kryteriów: 1,3,4,6;*
- *Określić charakter chemiczny wodorotlenku glinu(III).*

Doświadczenie 2.4.5. Roztworzenie Zn i Cu w kwasach.

Materiały i odczynniki: 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 2,0M roztwór kwasu azotowego(V) (HNO_3); metaliczna miedź; metaliczny cynk.

Wykonanie: W dwóch probówkach umieścić po kawałku metalicznej miedzi. Do pierwszej dodać 2 cm^3 roztworu HCl , do drugiej 2 cm^3 roztworu HNO_3 . W trzeciej probówce umieścić granulę metalicznego cynku i dodać 2 cm^3 roztworu HCl . W celu przyspieszenia przebiegu reakcji probówki zawierające metaliczną miedź można ogrzać w łaźni wodnej.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Napisać równania badanych reakcji (zapis jonowy i cząsteczkowy):*
roztwarzania miedzi w: (a) HCl , (b) HNO_3 , (c) roztwarzania cynku w HCl ;
- *Jakie jony powodują zmianę zabarwienia roztworu w wyniku reakcji (b)?*
- *Jakie gazy wydzielają się w wyniku reakcji (b) i (c)?*
- *Określić typ reakcji (b) i (c) wg następujących kryteriów: 1,3,4,5,6;*
- *Wiedząc że: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,345 \text{ V}$ wyjaśnić obserwowane różnice w zachowaniu się metali podczas roztwarzania w kwasach.*

Doświadczenie 2.4.6. Synteza NH_4Cl .

Uwagi: Doświadczenie wykonać pod wyciągiem !

Materiały i odczynniki: stężony roztwór kwasu solnego (HCl); stężony wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); dwie zlewki (10 cm^3); zlewka (250 cm^3).

Wykonanie: Do jednej zlewki o poj. 10 cm^3 wlać 1 cm^3 stężonego kwasu solnego, do drugiego kilka kropli stężonego wodnego roztworu amoniaku. Oba naczynka postawić blisko siebie i przykryć zlewką o poj. 250 cm^3 .

Można również umieścić kilka kropel kwasu i stężonego roztworu amoniaku w sąsiednich wgłębieniach płytki porcelanowej i nakryć je małą zlewką.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Wyjaśnić przebieg zachodzącego procesu;*
- *Napisać równanie reakcji chemicznej, wiedząc, że już w temperaturze*



pokojoyej istnieje wysoka prężność par amoniaku i chlorowodoru nad stężonym wodnymi roztworami amoniaku i stężonego kwasu solnego;

- *Określić typ reakcji wg następujących kryteriów: 1,3,4,6.*

Doświadczenie 2.4.7. Rozkład KMnO_4 .

Uwagi: Podczas wykonywania doświadczenia NIE kierować wylotu probówki na siebie. NIE kierować wylotu probówki na inne osoby. NIE ogrzewać probówki statycznie w płomieniu palnika !!

Materiały i odczynniki: stały manganian(VII) potasu (KMnO_4); stężony roztwór kwasu solnego (HCl); łuczywko; palnik gazowy; uchwyt do probówek.

Wykonanie: Do suchej! cienkościenniej probówki wsypać szczyptę KMnO_4 . Dno probówki powinno być przykryte warstwą nie grubszą niż 2 mm. Umocować probówkę w drewnianym uchwycie i ogrzewać w płomieniu palnika. Następnie wprowadzić do probówki cienkie, **żarzące się** (nie palące się) łuczywko. Ogrzewać probówkę do czasu, gdy wprowadzone do probówki, po raz kolejny, żarzące się łuczywko nie zapali się. Pozostałość przesypać do drugiej probówki i dodać 5 cm^3 wody. Wstrząsając zawartość probówki obserwować barwę cieczy na ściankach probówki. Ciemnozielone zabarwienie roztworu pochodzące od jonów MnO_4^{2-} i brunatny osad (MnO_2) na dnie probówki, świadczą o prawidłowo wykonanym ćwiczeniu. Jeżeli w roztworze znajdują się jony MnO_4^- barwa roztworu jest fioletowa. Oznacza to, że doświadczenie zostało wykonane niedokładnie i należy je powtórzyć. Probówkę wstawić do statywu. Zwrócić uwagę na zmianę barwy roztworu w probówce po 5 minutach. Po wykonaniu doświadczenia należy probówkę umyć stężonym kwasem solnym.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zapisać równanie reakcji rozkładu KMnO_4 i podać schemat wymiany elektronów;*
- *Określić typ reakcji wg następujących kryteriów: 1,2,3,4,5,6;*
- *Czym jest spowodowana zmiana barwy roztworu w probówce po kilku minutach od zakończenia doświadczenia?*

Doświadczenie 2.4.8. Synteza jodku rtęci(II) (HgI_2).

Uwagi: Sole rtęci są silnie trujące !!! Po zakończeniu doświadczenia związki przenieść do specjalnego pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: stały chlorek rtęci(II) (HgCl_2); stały jodek potasu (KI); parownicza lub płytka porcelanowa.

Wykonanie: W małej parownicze lub na płytce porcelanowej (do reakcji kroplowych) zmieszać porównywalne (niewielkie, ok. 0,5 g) ilości stałego HgCl_2 i stałego KI . Następnie mieszaninę ucierać przez chwile bagietką lub małą probówką.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować zmianę barwy mieszaniny;*
- *Zapisać równanie zachodzącej reakcji chemicznej;*
- *Określić typ reakcji wg następujących kryteriów: 1,3,4.*



Doświadczenie 2.4.9. Otrzymywanie AgCl i jego rozkład pod wpływem światła.

Materiały i odczynniki: 1,0M roztwór chlorku sodu (NaCl); 0,1M roztwór azotanu(V) srebra(I) (AgNO₃); sącdek.

Wykonanie: Do małej probówki wlać 1 cm³ wody destylowanej i 5 kropli 1,0M NaCl oraz 5 kropli 0,1M AgNO₃. Zawartość probówki dokładnie wymieszać. Otrzymany osad oddzielić od roztworu na małym sączku. Sącdek z osadem podzielić na dwie części. Jedną z nich schować do szafki (ciemne miejsce), drugą wystawić na działanie światła dziennego lub ultrafioletowego (lampa kwarcowa). Po 20-30 min. porównać barwy osadów na obu częściach sączka.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równanie reakcji chemicznej wytrącania osadu AgCl (zapis cząsteczkowy i jonowy);*
- *Napisać równanie reakcji chemicznej rozkładu AgCl pod wpływem światła;*
- *Określić typ reakcji wg następujących kryteriów: (a) 1,3,4,6, (b) 1,2,3,4,6.*

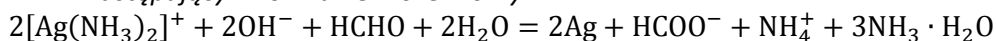
Doświadczenie 2.4.10. Otrzymywanie lustra srebrnego.

Materiały i odczynniki: 6,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 0,1M roztwór azotanu(V) srebra(I); 2,0M roztwór amoniaku (NH₃·H₂O); 10% roztwór metanal (formaldehyd, HCHO).

Wykonanie: Probówkę dokładnie umyć i odtłuścić przez ogrzanie w łaźni wodnej z 6,0M roztworem NaOH. Następnie przepłukać probówkę kilkakrotnie wodą destylowaną. Do tak przygotowanej probówki wprowadzić 1 cm³ 0,1M roztworu AgNO₃. Następnie dodawać kroplami (stałe mieszając) 2,0M roztwór NH₃·H₂O aż do całkowitego rozтворzenia powstającego początkowo osadu (AgOH przechodzący w Ag₂O). Do otrzymanego, klarownego roztworu zawierającego jony ([Ag(NH₃)₂]⁺) dodać 5 kropli 10% roztworu metanal. Następnie probówkę z zawartością lekko ogrzać w łaźni wodnej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Obserwować tworzenie się lustra metalicznego srebra na ściankach probówki;*
- *Napisać równania reakcji chemicznych powstawania: (a) AgOH, (b) Ag₂O, (c) [Ag(NH₃)₂]⁺;*
- *Określić typ reakcji wg następujących kryteriów: (a) 1,3,4, (b) 1,3,4, (c) 3,4;*
- *Ostatnią reakcję powstawania lustra metalicznego srebra można przedstawić następującym równaniem chemicznym:*



- *Określić typ reakcji wg kryteriów: 3,4.*

Doświadczenie 2.4.11. Rozkład (NH₄)₂Cr₂O₇ („wulkan”).

Uwagi: doświadczenie wykonać pod wyciągiem !

Materiały i odczynniki: stały dichromian(VI) amonu ((NH₄)₂Cr₂O₇); ceramiczna parownica.

Wykonanie: Do tygla lub ceramicznej parownicy wsypać stały (NH₄)₂Cr₂O₇ tak, aby powstał niewielki stożek. Zainicjować reakcję rozżarzoną drutem. Można obserwować doświadczenie przy zgaszonym świetle (zaciemnionym pomieszczeniu).



Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje;
- Napisać równanie reakcji chemicznej rozkładu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wiedząc, że produktami są tlenek chromu(III), azot i woda;
- Określić typ reakcji wg następujących kryteriów: **1,3,4,6**.

Doświadczenie 2.4.12. „Burza w probówce”.

Uwagi: Podczas wykonywania doświadczenia **NIE** kierować wylotu probówki na siebie. **NIE** kierować wylotu probówki na inne osoby. **NIE** nachylać się nad wylotem probówki!!

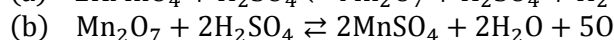
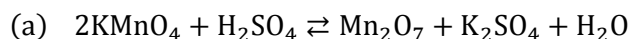
Materiały i odczynniki: stężony roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); metanol (CH_3OH); stały manganian(VII) potasu (KMnO_4).

Wykonanie: Do suchej probówki wlać 2 cm^3 stężonego roztworu H_2SO_4 . Probówkę zamocować w uchwycie do probówek (pod wyciągiem) a następnie ostrożnie, nie mieszając dodać, po ściance probówki 2 cm^3 metanolu oraz dodać 2-5 kryształków KMnO_4 .

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Co jest przyczyną obserwowanych błysków?

Informacje dodatkowe: W probówce zachodzą następujące reakcje: reakcje pośrednie:



reakcja sumaryczna: $6\text{KMnO}_4 + 5\text{CH}_3\text{OH} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 6\text{MnSO}_4 + 5\text{CO}_2 + 19\text{H}_2\text{O}$

reakcja równoległa: $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Doświadczenie 2.4.13. Reakcja trawienia szkła.

Materiały i odczynniki: szkiełko przedmiotowe (kawałek szyby); 10% roztwór fluorku sodu (NaF) lub fluorku potasu (KF); stężony roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); parafina.

Wykonanie: Na pokryte parafiną szkiełko przedmiotowe (część szkiełka pozostawić wolną od parafiny) nanieść kilka kropli 10% roztworu NaF (lub KF), a następnie 2-3 krople stężonego roztworu H_2SO_4 i pozostawić na 10-15 minut. Po tym czasie spłukać szkiełko wodą.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zaobserwować czy powierzchnia szkiełka jest wszędzie jednakowa?
- Zapisać równania zachodzących reakcji chemicznych, wiedząc, że w wyniku działania fluorowodoru na szkło (którego głównym składnikiem jest SiO_2) tworzy się łatwo lotny SiF_4 .

Doświadczenie 2.4.14. „Chemiczne rośliny”.

Materiały i odczynniki: roztwór szkła wodnego (Na_2SiO_3); stałe: chlorek manganu(II) (MnCl_2); chlorek kobaltu(II) (CoCl_2); chlorek niklu(II) (NiCl_2); siarczan(VI) miedzi(II) (CuSO_4); azotan(V) żelaza(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$); siarczan(VI) żelaza(II) amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$); chlorek cynku(II) (ZnCl_2); chlorek wapnia (CaCl_2).

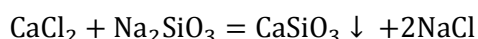


Wykonanie: Do zlewki/wysokiej probówki wprowadzić 10 cm³ roztworu szkła wodnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:4. Do roztworu wrzucić po 1 kryształku bezwodnych lub uwodnionych soli. Probówkę pozostawić do następnych ćwiczeń.

Informacje dodatkowe:

Szkło wodne otrzymuje się w wyniku stapiania SiO₂ z węglanem sodu lub potasu – powstający krzemian sodu lub potasu rozpuszcza się w wodzie.

Po wrzuceniu do roztworu krzemianu sodu (Na₂SiO₃) kryształka np. chlorku wapnia zachodzi reakcja:



Wokół kryształka tworzy się błonka nierozpuszczalnego krzemianu(IV) wapnia. Warstewka ta posiada mikropory i jest półprzepuszczalna, tzn. jest nieprzepuszczalna dla stosunkowo dużych jonów występujących w roztworze, ale przepuszczalna dla małych cząsteczek wody. Pod błonką pozostaje niewielka ilość stężonego roztworu CaCl₂ i NaCl. Przez błonkę od strony szkła wodnego do kryształka przenikają cząsteczki wody (skutek ciśnienia osmotycznego). Wewnątrz błonki przybywa wody, wzrasta ciśnienie wywierane na ścianki (podobnie jak w nadmuchiwym balonie). Błonka napina się, pęcznieje i ostatecznie pęka. „Wylewa” się z niej roztwór, który na skutek mniejszej gęstości (niż otaczający roztwór Na₂SiO₃) unosi się do góry. Jednocześnie zachodzi reakcja tworzenia CaSiO₃ i na granicy roztworów powstaje nowa warstewka półprzepuszczalna, odgraniczająca dwa roztwory. Kontynuacja tego procesu powoduje powstawanie długiej, czasami rozgałęziającej się, nieregularnej rurki, przypominającej wodorosty.



3. Reakcje chemiczne II – utlenianie i redukcja.

3.1. Wprowadzenie.

Jednym z możliwych kryteriów klasyfikacji reakcji chemicznych jest wymiana elektronów między reagentami. Reakcje zachodzące z wymianą elektronów między reagującymi atomami, cząsteczkami bądź jonami nazywane są reakcjami utleniania i redukcji. W reakcjach utleniania i redukcji (lub oksydacyjno-redukcyjnych) zachodzi zmiana stopni utlenienia co najmniej dwóch rodzajów atomów: utleniacza i reduktora.

Podstawowe pojęcia

Cząsteczka lub jon, w którym występuje atom oddający elektrony (czyli zwiększający swój stopień utlenienia) nazywa się reduktorem (donor elektronów).

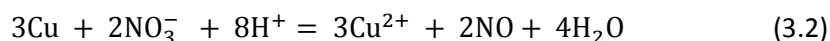
Cząsteczka lub jon, w którym występuje atom pobierający elektrony (obniżający swój stopień utlenienia) nazywa się utleniaczem (akceptor elektronów).

Stopień utlenienia pierwiastka jest to liczba elektronów jaką by atom (bądź jon) danego pierwiastka przyjął lub oddał gdyby utworzone wiązanie miało charakter czysto jonowy. Pojęcie stopnia utlenienia jest często wielkością umowną (formalną). Sens fizyczny można mu przypisać jeśli mówimy o stopniu utlenienia prostego jonu np. Cl^- , Mg^{2+} .

W reakcji utleniania i redukcji reduktor oddając elektrony ulega utlenieniu tzn. przechodzi z formy zredukowanej w formę utlenioną. Utleniacz zaś pobierając elektrony ulega redukcji tzn. przechodzi z formy utlenionej w formę zredukowaną. Np. w reakcji: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ tlen jest utleniaczem, bo przyjmuje elektrony od węgla, redukując się przy tym do jonów O^{2-} , a węgiel reduktorem, bo oddaje elektrony i utlenia się, w tym przypadku do C^{4+} . Każda reakcja chemiczna, w której zachodzi wymiana elektronów musi być zarówno reakcją utleniania jak i redukcji.

Reakcje utleniania i redukcji można podzielić na trzy grupy:

Zwykłe reakcje utleniania i redukcji, w których atomy pierwiastka (lub pierwiastków) pobierające elektrony i atomy pierwiastka lub pierwiastków oddające elektrony występują w różnych substancjach chemicznych np. reakcje roztwarzania metali w kwasach z utworzeniem jonów tych metali:



Reakcje dysproporcjonowania (samoutleniania i samoredukcji), w których atomami pobierającymi jak i oddającymi elektrony są atomy tego samego pierwiastka, występujące w tej samej substancji chemicznej i na tym samym stopniu utlenienia np.:



Reakcje utleniania i redukcji wewnątrzcząsteczkowej, w których atomy pobierające i oddające elektrony występują w tej samej cząsteczce, przy czym są to atomy

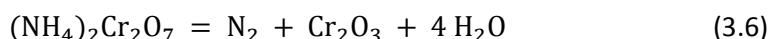


różnych pierwiastków lub atomy tego samego pierwiastka lecz różniące się stopniem utlenienia. Dobór współczynników stechiometrycznych w reakcjach utleniania i redukcji wewnątrzcząsteczkowej nie wymaga stosowania „specjalnych” metod, związanych z bilansem elektronów i wynika wprost z bilansu atomów po obu stronach równania.

Przykładem takich reakcji są reakcje rozkładu tlenków niektórych metali:



lub niezwykle efektowna wizualnie reakcja rozkładu dichromianu(VI) amonu:



Dobieranie współczynników stechiometrycznych w reakcjach utleniania i redukcji wymaga zbilansowania wymienianych przez utleniacz i reduktor elektronów. Oznacza to, że liczby elektronów oddanych w procesie utleniania i przyjętych w procesie redukcji muszą być identyczne.

3.1.1. Dobór współczynników w równaniach reakcji utleniania i redukcji.

Współczynniki stechiometryczne w reakcjach utleniania i redukcji można dobierać dwiema metodami: metodą „uwzględniania stopni utlenienia” i metodą „reakcji połówkowych”.

3.1.1.1. Metoda „uwzględniania stopni utlenienia”

Powyższą metodę można zastosować do wszystkich reakcji utleniania i redukcji, a w przypadku reakcji przebiegających tylko z udziałem cząsteczek (bez udziału jonów) jest w zasadzie jedyną możliwą do zastosowania metodą. Przypominając ogólne zasady stosowania tej metody przedstawimy najpierw reguły określania stopnia utlenienia.

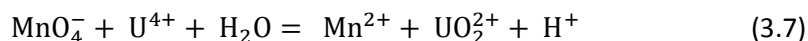
Tabela 3.1. Reguły określania stopnia utlenienia

forma pierwiastka	stopień utlenienia	wyjątki
pierwiastki w stanie wolnym	0	-
tlen w związkach np.: tlenki metali i niemetalu, kwasy tlenowe	-2	nadtlenki np.: H_2O_2 , ponadtlenki np. KO_2 , fluorek tlenu OF_2
wodór w związkach typu kwasy, zasady, sole, woda	+1	wodorki metali np.: LiH , CaH_2 ; tutaj stopień utlenienia wodoru wynosi
cząsteczki związków np.: O_2 , NaCl , H_2CO_3 , KOH	suma stopni utlenienia wszystkich atomów tworzących cząsteczkę jest równa 0	-
jony złożone np.: SO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	suma stopni utlenienia wszystkich atomów tworzących jon jest równa ładunkowi jonu	-



Formalny stopień utlenienia może mieć wartości ułamkowe i nie musi być liczbą całkowitą.

Zasady postępowania przy stosowaniu tej metody można prześledzić na dowolnym przykładzie reakcji dla której znane są substraty i produkty np.:



- ✓ najpierw należy wyznaczyć stopnie utlenienia poszczególnych atomów, zgodnie z podanymi wyżej regułami i ustalić te atomy, które zmieniają swój stopień utlenienia czyli utleniacz i reduktor (w reakcji może występować więcej niż jeden utleniacz lub reduktor):

a) stopień utlenienia manganu w MnO_4^- : $x + 4 \cdot (-2) = (-1)$; $x = +7$

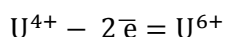
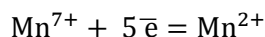
b) stopień utlenienia uranu w U^{4+} ; $x = +4$

c) stopień utlenienia manganu w Mn^{2+} ; $x = +2$

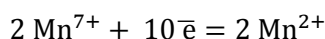
d) stopień utlenienia uranu w UO_2^{2+} ; $x + 2 \cdot (-2) = +2$; $x = +6$

e) stopień utlenienia wodoru przyjęto jako równy +1, a tlenu -2,

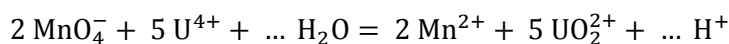
- ✓ następnie trzeba ustalić, ile elektronów oddają atomy reduktora, a ile pobierają atomy utleniacza:



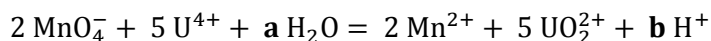
- ✓ kolejno trzeba znaleźć najmniejszą wspólną wielokrotność dla liczby wymienianych elektronów w obu tych reakcjach, co w przypadku omawianego bilansu wymaga pomnożenia pierwszej reakcji bilansowej przez 2 a drugiej przez 5. Otrzymujemy:



co daje po podstawieniu do omawianej reakcji:



- ✓ ostatecznie musimy tak dobrać współczynniki stechiometryczne pozostałych reagentów, aby po obu stronach równania reakcji liczby atomów poszczególnych pierwiastków były jednakowe. W analizowanym przypadku należy zrobić bilans atomów tlenu i wodoru:



bilans atomów tlenu: $8 + \mathbf{a} = 10$

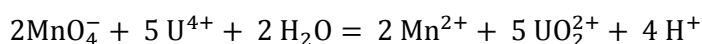


$$a = 2$$

bilans atomów wodoru: $2a = b$

$$b = 4$$

ostatecznie reakcja powinna być zapisana jako:

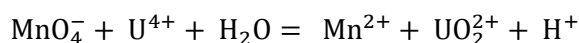


- ✓ Koniecznie należy sprawdzić poprawność doboru współczynników:
- dla reakcji zapisanej jonowo suma ładunków jonów po lewej stronie równania musi być równa sumie ładunków jonów po prawej stronie równania tej reakcji,
- dla reakcji zapisanej cząsteczkowo, w której występuje n różnych pierwiastków wszystkie współczynniki można ustalić bilansując $n-1$ różnych pierwiastków, a sprawdzenie polega na dokonaniu bilansu atomów ostatniego pierwiastka.

3.1.1.2. Metoda „reakcji połówkowych”

Metoda może być stosowana dla doboru współczynników jedynie w przypadku jonowego zapisu reakcji redoks. Jest ona szczególnie przydatna, gdy trudno jest określić stopień utlenienia atomów w cząsteczkach lub jonach np. CuFeS_2 , FeAsS , SCN^- . Stosując tę metodę należy kolejno:

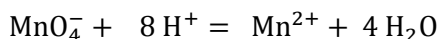
- ✓ Ustalić utleniacz i reduktor, środowisko reakcji oraz postać zredukowaną utleniacza i postać utlenioną reduktora (w produktach reakcji). Dla reakcji, której substratami i produktami są:



utleniaczem są jony MnO_4^- a reduktorem – kationy U^{4+} , postać zredukowana utleniacza to kationy Mn^{2+} , a postać utleniona reduktora to kationy UO_2^{2+} .

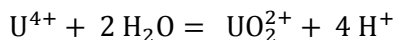
- ✓ Ułożyć reakcję połówkową redukcji (zawierającą formę utlenioną i zredukowaną utleniacza) i reakcję połówkową utlenienia (zawierającą formę zredukowaną i utlenioną reduktora)
- ✓ Dobrać współczynniki w obu reakcjach, bilansując atomy poszczególnych pierwiastków. Aby zbilansować atomy wodoru i tlenu w reakcjach połówkowych można, w zależności od środowiska, dopisywać po lewej lub prawej stronie równania reakcji jony H^+ (środowisko kwaśne) lub OH^- (środowisko zasadowe). Po przeciwnej stronie równania reakcji połówkowej należy dopisać cząsteczki H_2O .

Reakcja połówkowa redukcji (opisująca przejście formy utlenionej utleniacza w formę zredukowaną) będzie miała postać:

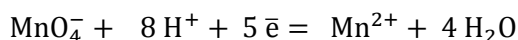




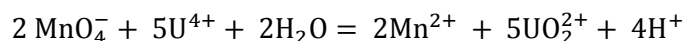
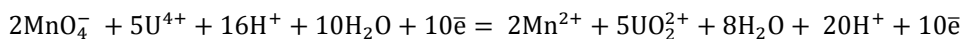
Reakcja połówkowa utleniania (opisująca przejście formy zredukowanej reduktora w formę utlenioną) będzie miała postać:



- ✓ Każdą reakcję należy zbilansować pod względem ładunku, wprowadzając odpowiednią liczbę elektronów:



- ✓ Znaleźć najmniejszą wspólną wielokrotność współczynników stechiometrycznych elektronów w obu równaniach, co w przypadku przedstawianych reakcji wymaga pomnożenia reakcji redukcji przez 2, reakcji utleniania przez 5.
- ✓ Dodać stronami reakcje połówkowe po uprzednim pomnożeniu przez wyznaczone mnożniki i zredukować liczby elektronów, cząstek i jonów, które występują po obu stronach otrzymanej reakcji.



- ✓ Koniecznie należy sprawdzić poprawność doboru współczynników, przynajmniej przez zbilansowanie ładunków po obu stronach reakcji.

Istotą reakcji utleniania i redukcji jest przemieszczanie się elektronów od jednego substratu do drugiego. Przekazywanie elektronów może odbywać się bezpośrednio, a można też w sposób fizyczny rozdzielić obszary obu reakcji połówkowych. Ten drugi wariant realizowany jest w urządzeniach nazywanych ogniwami galwanicznymi. Problemami związanymi z badaniem wzajemnych powiązań przepływu prądu elektrycznego i reakcji chemicznych zajmuje się dział chemii fizycznej - elektrochemia.

W tabeli 3.2 przedstawiono standardowe potencjały niektórych układów redoks (elektrod, półogniw) dla reakcji redukcji. Potencjały mierzone są względem standardowej elektrody wodorowej, której potencjał umownie przyjmuje się za zero. Znajomość tych potencjałów pozwala przewidywać kierunek reakcji utleniania i redukcji. Potencjał redoks danego układu charakteryzuje w pewnym sensie powinowactwo postaci utlenionej układu do elektronów. Im potencjał układu jest wyższy, tym silniejszym utleniaczem jest postać utleniona tego układu.

3.2. Literatura.

- [1] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] Jabłoński A., Palewski T., Pawlak L., Walkowiak W., Wróbel B., Ziółek B. i Żyrnicki W., *Obliczenia w chemii nieorganicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997, 1998, 2002.
- [3] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.



Tabela 3.2. Potencjały standardowe wybranych układów redoks.

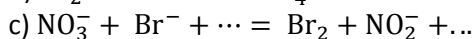
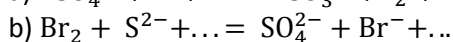
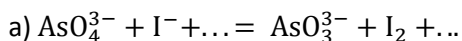
Reakcja elektrodowa	Potencjał standardowy E^0 [V]	Reakcja elektrodowa	Potencjał standardowy E^0 [V]
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,87	$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + H_2O$	+0,32
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507	$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi$	+0,200
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359	$CH_3CHO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_5OH$	+0,19
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,151
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$	+0,88	$CH_3COOH + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O$	-0,12
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,799	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOOH$	-0,20
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,588	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,440
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,558	$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons (COOH)_2$	-0,49
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,5345	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,763
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,521	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,828
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,401	$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + 3OH^-$	-0,93
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag + 2NH_3$	+0,373	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,345	$Li + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,040

3.3. Pytania kontrolne.

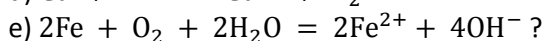
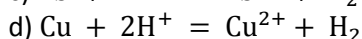
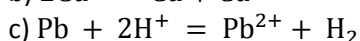
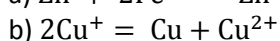
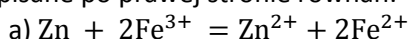
1. Dobierz współczynniki stechiometryczne w poniższych reakcjach utleniania i redukcji. Wskaż utleniacz i reduktor.

- $Br_2 + Cl_2 + H_2O = HBrO_3 + HCl$
- $Cu^{2+} + H_2PO_2^- + OH^- = CuH_2 + PO_4^{3-} + H_2O$
- $VO^{2+} + IO_3^- + OH^- = VO_3^- + I^- + H_2O$
- $Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O$
- $Pu^{4+} + H_2O = PuO_2^{2+} + H^+ + Pu^{3+}$

2. Dobierz współczynniki stechiometryczne oraz środowisko reakcji (cząsteczki H_2O , jony H^+ lub OH^-). Wskaż utleniacz i reduktor.



3. Czy w warunkach standardowych mogą zachodzić reakcje, których produkty są zapisane po prawej stronie równań:



3.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 3.4.1. Utlenianie jonów jodkowych jonami azotanowymi(III) w środowisku kwaśnym.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór jodku potasu (KI); 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); stały azotan(III) potasu (KNO_2); tetrachlorometan (CCl_4) lub trichlorometan (CHCl_3).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 1 cm^3 wody destylowanej, 2 krople roztworu KI, 2 krople roztworu H_2SO_4 , parę kryształków (objętość odpowiadająca wielkości ziarenka grochu) stałego KNO_2 oraz taką objętość CCl_4 lub CHCl_3 , aby warstwa cieczy organicznej miała w próbówce wysokość ok. 0,5 cm. Zawartość probówki dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczeń i wnioski

- *Opisać zmianę zabarwienia roztworu oraz barwę warstwy organicznej;*
- *Jaką barwę ma wydzielony jod w warstwie wodnej a jaką w organicznej?*
- *Napisać równanie reakcji zachodzącej w próbówce pamiętając, że jednym z produktów reakcji jest tlenek azotu(II);*
- *Jakie właściwości wykazuje w tej reakcji KNO_2 ?*

Informacje dodatkowe: Gęstości rozpuszczalników są równe: woda – 1,0 g/cm^3 , tetrachlorometan – 1,58 g/cm^3 , trichlorometan – 1,48 g/cm^3 .

Doświadczenie 3.4.2. Redukcja jonów manganianowych(VII) jonami azotanowymi(III) w środowisku kwaśnym, obojętnym i zasadowym.

Materiały i odczynniki: 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); stały azotan(III) potasu (KNO_2); 0,001M roztwór manganianu(VII) potasu (KMnO_4); 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH).

Wykonanie: Do trzech probówek wprowadzić 0,5 cm^3 0,001M roztworu manganianu(VII) potasu i 1 cm^3 wody destylowanej. Następnie do pierwszej dodać 3 krople 2,0M H_2SO_4 , w drugiej pozostawić roztwór bez zmian, a do trzeciej 0,5 cm^3 2,0M NaOH . Do każdej z tych probówek dodać parę kryształków (objętość odpowiadająca wielkości ziarenka grochu) stałego KNO_2 . Zawartość probówek dokładnie wymieszać. Probówki nr 2 i 3 można lekko ogrzać w łaźni wodnej. Odczekać ok. 3-5 minut, aby zaobserwować efekty doświadczeń.

Analiza doświadczeń i wnioski



- Zwrócić uwagę na zmianę zabarwienia roztworów w trzech probówkach. Jeśli osad jest rozdrobniony powoli opada na dno próbówki i w pierwszych minutach po wykonaniu doświadczenia jego zawiesina nadaje barwę całemu roztworowi w próbówce;
- Zidentyfikować produkty reakcji zachodzących w trzech probówkach wiedząc, że w roztworze wodnym sole: manganu(II) są lekko różowe, manganu(VI) są zielone a tlenek MnO_2 ma postać brunatnego proszku;
- Zapisać równania reakcji (zapis jonowy i cząsteczkowy) zachodzących w trzech probówkach;
- Jakie właściwości wykazuje w tym doświadczeniu KNO_3 ?

Doświadczenie 3.4.3. Wpływ pH na właściwości utleniająco – redukujące układu $Cr(III) - Cr(VI) - H_2O_2$.

Materiały i odczynniki: 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 0,1M roztwór chlorku chromu(III) ($CrCl_3$); 10% roztwór nadtlenu wodoru (H_2O_2); 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); alkohol izoamylowy ($C_5H_{12}O$).

Wykonanie:

a) utlenianie chromu(III) do chromu(VI) nadtlaniem wodoru w środowisku zasadowym.

Do próbówki zawierającej około 1 cm³ wody destylowanej dodać 5 kropli 0,1M $CrCl_3$, następnie dodawać kroplami 2,0M NaOH aż do rozтворzenia się wytrącającego się początkowo osadu. Do otrzymanego, klarownego, roztworu $Cr(OH)_4^-$ dodać 3-5 kropli roztworu nadtlenu wodoru. Probówkę ogrzewać w łaźni wodnej aż do zmiany zabarwienia roztworu na jasnożółty kolor.

b) redukcja chromu(VI) do chromu(III) nadtlaniem wodoru w środowisku kwaśnym.

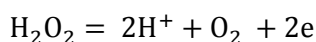
Roztwór otrzymany w poprzednim doświadczeniu ochłodzić, po czym dodać do próbówki taką objętość alkoholu izoamylowego, aby warstwa tej cieczy w próbówce miała około 0,5-1,0 cm wysokości. Następnie dodać 2-3 krople nadtlenu wodoru oraz 2-3 krople 2,0M H_2SO_4 (do uzyskania odczynu lekko kwaśnego, odczyn sprawdzić papierkiem uniwersalnym). Probówkę lekko wstrząsnąć. Obserwować zmianę zabarwienia roztworu.

Analiza doświadczeń i wnioski:

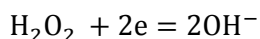
- Opisać barwy warstwy organicznej i roztworu wodnego;
- Podać formę występowania chromu we wszystkich stadiach doświadczenia;
- Zapisać równania reakcji (zapis jonowy i cząsteczkowy) zachodzących w trzech probówkach;
- Dlaczego w środowisku zasadowym nadtlenek wodoru jest utleniaczem względem związków chromu(III), a w środowisku kwaśnym reduktorem względem związków chromu(VI)? Odpowiedź uzasadnij w oparciu o wartości standardowych potencjałów reagujących układów redoks (Tabela 3.2);

Informacje dodatkowe: Gęstość alkoholu izoamylowego jest równa 0,81 g/cm³

1. Reakcje utleniania i redukcji H_2O_2 mogą mieć postać:



utlenianie



redukcja

2. Redukcja chromu(VI) do chromu(III) w środowisku kwaśnym zachodzi poprzez tworzenie nietrwałych związków nadtlenochromowych o charakterystycznej niebieskiej barwie. Związki te można wyekstrahować przy pomocy np. alkoholu izoamylowego i wówczas niebieskie zabarwienie utrzymuje się stosunkowo długo.

Doświadczenie 3.4.4. Redukcja jonów Bi(III) za pomocą trihydroksocynianu(II) sodu.

Materiały i odczynniki: 0,25M roztwór chlorku cyny(II) (SnCl_2); 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 0,5M roztwór chlorku bizmutu(III) (BiCl_3).

Wykonanie: Do próbki wprowadzić $0,5 \text{ cm}^3$ 0,25M roztworu SnCl_2 . Następnie dodawać porcjami 2,0M roztwór NaOH (po każdej porcji zawartość próbki dokładnie wymieszać), aż do otrzymania białego osadu wodorotlenku cyny(II) w całej objętości roztworu oraz kolejne porcje NaOH , aż powstały osad ulegnie rozтворzeniu w wyniku powstawania rozpuszczalnego trihydroksocynianu(II) sodu, $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$. Do tak otrzymanego, klarownego roztworu dodać 2-3 krople 0,5M roztworu BiCl_3 .

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Opisać zmiany zachodzące w próbce w wyniku dodawania kolejnych reagentów;*
- *Zapisać odpowiednie reakcje chemiczne (zapis jonowy i cząsteczkowy);*
- *Porównać potencjały obu układów redoks (Tabela 3.2).*

Doświadczenie 3.4.5. Charakterystyka porównawcza utleniających właściwości fluorowców.

Materiały i odczynniki: woda chlorowa (Cl_2aq); woda bromowa (Br_2aq); woda jodowa (I_2aq); tetrachlorometan (CCl_4) lub trichlorometan (CHCl_3); 1,0M roztwór bromku sodu (NaBr); 0,1M roztwór jodku potasu (KI).

Wykonanie: Do pierwszej próbki wprowadzić 5 kropli wody chlorowej (chlor rozpuszczony w wodzie), do drugiej próbki wprowadzić 5 kropli wody bromowej (brom rozpuszczony w wodzie), do trzeciej tyle samo wody jodowej. Następnie do każdej próbki dodać po $0,5 \text{ cm}^3$ rozpuszczalnika organicznego (tetrachlorometanu - CCl_4 lub trichlorometanu - CHCl_3). Zawartości próbek dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zanotować zmianę zabarwienia warstw roztworu wodnego i rozpuszczalnika (wyraźnie rozgraniczonych w próbce);*
- *Zachować próbki z roztworami jako odnośniki do następnej części doświadczenia.*

Do kolejnych trzech próbek, wprowadzić odpowiednio: do pierwszej 1 cm^3 1,0M NaBr ; a do drugiej i trzeciej po 1 cm^3 0,1M roztworu KI . Do wszystkich próbek dodać $0,5 \text{ cm}^3$ rozpuszczalnika organicznego (CCl_4 lub CHCl_3). Następnie do pierwszej i drugiej próbki dodać niewielką ilość wody chlorowej, a do próbki trzeciej taką samą objętość wody bromowej. Zawartość próbek dobrze wymieszać przez intensywne wstrząsanie.



Analiza doświadczenia i wnioski:

- Na podstawie zabarwienia warstwy organicznej ustalić rodzaj fluorowca wydzielającego się w *stanie wolnym w każdej probówce (porównać z wynikami z pierwszej części doświadczenia)*;
- *Reakcje zachodzące w probówkach można opisać jako wypieranie jednego fluorowca przez drugi z roztworów ich soli. Zapisać te reakcje, pamiętając, że w wodzie chlorowej (bromowej) chlor (brom) występuje w postaci cząsteczkowej*;
- *Wskazać pierwiastki spełniające funkcje utleniacza i reduktora*;
- *Ułożyć fluorowce w szeregu zgodnie ze zmniejszaniem się ich aktywności w reakcji utleniania.*

Doświadczenie 3.4.6. Redukujące właściwości amoniaku.

Materiały i odczynniki: woda bromowa (Br_2aq); 0,1M roztwór manganianu(VII) potasu (KMnO_4); stężony roztwór wodny amoniaku ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Wykonanie: Do jednej probówki wprowadzić 3-5 kropli wody bromowej, do drugiej 3-5 kropli 0,1M KMnO_4 . Do obu probówek dodać po 5-7 kropli stężonego roztworu amoniaku. Ogrzać lekko probówkę zawierającą roztwór KMnO_4 .

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Obserwować zmiany barwy roztworów w obu probówkach*;
- *Napisać równania reakcji zachodzących w probówkach wiedząc, że w obu przypadkach zachodzi utlenianie azotu do N_2 .*

Doświadczenie 3.4.7. Stopnie utlenienia wanadu.

Materiały i odczynniki: 0,10M roztwór wanadanu(V) sodu (NaVO_3); 6,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); stały siarczan(IV) sodu (Na_2SO_3); stężony roztwór kwasu solnego (HCl); wiórki metalicznego cynku (Zn).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 1 cm^3 0,10M wanadanu(V) sodu, 5 kropli 6,0M H_2SO_4 i kryształek Na_2SO_3 . Probówkę ogrzać pod wyciągiem

Do drugiej probówki wprowadzić 15 kropli 0,10M roztworu NaVO_3 , a następnie dodać 5-6 kropli stężonego kwasu solnego i wrzucić 2-3 kawałeczki metalicznego cynku. Mieszać zawartość probówki przez intensywne wstrząsanie i uważnie obserwować kolejno po sobie występujące zabarwienia roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować zmianę barwy roztworów*;
- *Korzystając z danych zawartych w tabeli określić stopień utlenienia wanadu w końcowym produkcie reakcji (probówka pierwsza)*;
- *Korzystając z danych zawartych w tabeli określić stopień utlenienia wanadu w poszczególnych etapach stopniowej redukcji wanadu(V) do wanadu(II) (probówka druga)*;
- *Napisać odpowiednie równania reakcji.*

Informacje dodatkowe: W reakcji z wanadanem(V) jony SO_3^{2-} ulegają utlenieniu do SO_4^{2-} . Wynikiem reakcji ubocznej rozkładu jonów siarczanowych(IV) w środowisku kwaśnym jest wydzielanie SO_2 .



Wanad w swych połączeniach występuje na różnych stopniach utlenienia, przy czym połączenia te mają następujące, charakterystyczne zabarwienia:

Barwa roztworu	Stopień utlenienia	Jony obecne w roztworze
żółta	+5	VO_2^+
błękitna	+4	VO^{2+}
zielona	+3	V^{3+}
fioletowa	+2	V^{2+}

Doświadczenie 3.4.8. Utleniające właściwości bizmutu(V).

Materiały i odczynniki: 0,05M roztwór siarczanu(VI) manganu(II) (MnSO_4); stężony roztwór kwasu azotowego(V) (HNO_3); stały bizmutan(V) sodu (NaBiO_3).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 1-2 krople 0,05M MnSO_4 i rozcieńczyć wodą do około 1 cm^3 . Następnie dodać 2 cm^3 stężonego HNO_3 i 1 szpachelkę sproszkowanego NaBiO_3 . Zawartość probówki dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równanie reakcji chemicznej, wiedząc, że czerwono-fioletowe zabarwienie roztworu pochodzi od jonów manganianowych(VII) powstających w wyniku utleniania jonów Mn(II).*

Informacje dodatkowe: Reakcja jest "czuła" tylko na obecność niewielkich ilości Mn^{2+} . Jeżeli roztwór MnSO_4 jest bardziej stężony należy go odpowiednio rozcieńczyć i przeprowadzić reakcję z 1 cm^3 rozcieńzonego roztworu.

Doświadczenie 3.4.9. Redukcja heptamolibdenianu(VI) amonu.

Materiały i odczynniki: 0,010M roztwór heptamolibdenianu(VI) amonu ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$); 1,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); kwas askorbinowy ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$); wiórki metalicznego cynku (Zn); metanol (CH_3OH).

Wykonanie: W probówce umieścić 6-7 kropli 0,010M $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 6-7 kropli 1,0M H_2SO_4 i rozcieńczyć wodą do objętości 3 cm^3 . Otrzymany roztwór heptamolibdenianu(VI) amonu dokładnie wymieszać i podzielić na dwie części.

a) redukcja kwasem askorbinowym

Do pierwszej probówki dodać szczyptę (wielkości małego ziarnka grochu) kwasu askorbinowego, wymieszać zawartość aż do całkowitego rozpuszczenia kwasu. Probówkę umieścić w łaźni wodnej o temperaturze 50-60°C,

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować jak zmienia się zabarwienie roztworu?*

b) redukcja cynkiem

Do drugiej probówki zawierającej zakwaszony roztwór heptamolibdenianu(VI) dodać mały wiórek cynku.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jak zmienia się zabarwienie roztworu?*

c) redukcja pod wpływem naświetlania (demonstracja)

W probówce umieścić 0,5 cm^3 0,010M roztworu heptamolibdenianu(VI) amonu, 6 kropli 1,0M roztworu H_2SO_4 , 6 kropli metanolu i 6 cm^3 wody. Otrzymany roztwór dokładnie wymieszać i poddać naświetlaniu lampą UV (**promieniowanie UV jest**

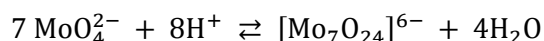


szkodliwe dla wzroku!) aż do chwili wystąpienia wyraźnego zabarwienia roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jak należy zaklasyfikować obserwowaną reakcję?*

Informacje dodatkowe: Molibden występuje w związkach chemicznych na stopniach utleniania: -II, 0, I, II, III, IV, V i VI, aczkolwiek najbardziej rozpowszechniony jest stopień utlenienia VI. W roztworach kwaśnych (pH=3,0-5,5) stan równowagi reakcji:



jest przesunięty w kierunku heptamolibdenianu(VI) (przykład jonu wywodzącego się od izopolikwasu). Redukcja jedno- lub dwu-elektronowa prowadzi do tak zwanego „błękitu molibdenowego”, który zawiera molibden na stopniach utlenienia V i VI.

Doświadczenie 3.4.10. Działanie stężonego kwasu azotowego(V) na siarkę.

Materiały i odczynniki: sproszkowana siarka (S); stężony roztwór kwasu azotowego(V) (HNO₃); 0,5M roztwór chlorku baru(II) (BaCl₂).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić niewielką ilość siarki (wielkości ziarnka grochu) i 2-3 cm³ stężonego kwasu azotowego(V). Zawartość probówki ostrożnie ogrzewać w łaźni wodnej do wrzenia. Zwrócić uwagę na wydzielanie się gazu. Kiedy prawie cała ilość siarki przereaguje, bądź ustanie wydzielanie się gazu, przenieść pipetą kilka kropli klarownego roztworu do probówki zawierającej 5-6 kropli 0,5M BaCl₂. Pojawienie się białego osadu BaSO₄ wskazuje na obecność w roztworze jonu siarczanowego.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Napisać równanie reakcji siarki z kwasem azotowym;*
- *Wskazać utleniacz i reduktor.*

Doświadczenie 3.4.11. Redukujące właściwości żelaza(II).

Materiały i odczynniki: 0,05M roztwór manganianu(VII) potasu (KMnO₄); 0,5M roztwór dichromianu(VI) potasu (K₂Cr₂O₇); 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄); stała sól Mohra ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O).

Wykonanie: Do jednej probówki wprowadzić 5 kropli 0,05M roztworu manganianu(VII) potasu (KMnO₄), a do drugiej 5 kropli 0,5M roztworu K₂Cr₂O₇. Następnie do obu probówek dodać po 5 kropli 2,0M roztworu H₂SO₄ i po kilka kryształków soli Mohra (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O. Zawartości obu probówek dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *W oparciu o obserwacje zmiany barwy obu roztworów napisać równania zachodzących reakcji chemicznych (zapis jonowy).*

Doświadczenie 3.4.12. Redukcja Cu(II) do Cu(I) przy pomocy AsO₃³⁻.

Materiały i odczynniki: nasycony roztwór arsenianu(III) sodu (Na₃AsO₃); 0,5M roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄); 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH).



Wykonanie: Do probówki wprowadzić 1-2 krople nasyconego roztworu Na_3AsO_3 , 2-3 krople 0,5M roztworu CuSO_4 oraz 5-6 kropli 2,0M roztworu NaOH . Probówkę z zawartością ogrzać **bardzo ostrożnie!** (kierując wylotu probówki od siebie).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Obserwować barwy powstających osadów;*
- *Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.*

Informacje dodatkowe: W pierwszym etapie powstaje żółtozielony osad CuHAsO_4 , a następnie pod wpływem ogrzewania z nadmiarem wodorotlenku sodu powstaje czerwony tlenek miedzi(I). As(III) utlenia się do As(V) .

Doświadczenie 3.4.13. Redukujące właściwości Sn(II) .

Uwagi: Sole rtęci są silnie trujące! Po wykonaniu doświadczenia związki przenieść do specjalnych pojemników!

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku cyny(II) (SnCl_2); 0,5M roztwór azotanu(V) rtęci(I) ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 1 cm^3 roztworu SnCl_2 oraz dodać 3-5 kropli roztworu $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Zawartość probówki dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Obserwować barwy powstających osadów;*
- *Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.*

Informacje dodatkowe: Chlorek rtęci(I) tworzy biały osad, który ciemnieje w wyniku wydzielania rtęci metalicznej.

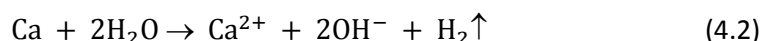
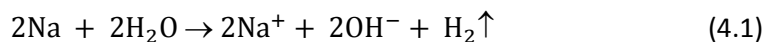


4. Aktywność chemiczna i elektrochemiczna metali.

4.1. Wprowadzenie.

Aktywność metalu, lub inaczej jego reaktywność, jest miarą łatwości, z jaką dany metal traci swoje elektrony walencyjne, stając się kationem. Biorąc pod uwagę obecność wymiany elektronów w reakcjach metali ze środowiskiem, aktywność chemiczna metali jest równoznaczna z ich aktywnością elektrochemiczną. Najaktywniejszymi są więc te metale, które najłatwiej tracą elektrony z powłok walencyjnych. Wiadomo zatem, że najaktywniejszymi metalami są pierwiastki I i II grupy układu okresowego (Li, Na, K.... Be, Mg, Ca...). Najmniej aktywnymi są natomiast metale znajdujące się w VI okresie układu okresowego i zlokalizowane w prawej części bloku tzw. metali d-elektronowych (Rh, Ir, Pt, Pd, Ag, Au,...).

Metale I i II grupy układu okresowego, najbardziej aktywne chemicznie, ulegają np. gwałtownej reakcji z wodą z wydzieleniem gazowego wodoru, np:



Bardzo wysoka aktywność metali I i II grupy układu okresowego jest zazwyczaj niekorzystna i powoduje, że praktyczne zastosowanie tych metali staje się bardzo ograniczone. Im mniejsza jest natomiast aktywność chemiczna metalu, tym zakres jego praktycznych zastosowań staje się większy. Tak więc znajomość aktywności chemicznej metalu w określonych warunkach pozwala określić możliwości jego praktycznego zastosowania i przewidzieć parametry, w których będzie on trwały lub odporny na działanie środowiska.

Wspólną cechą większości metali jest ich zdolność do korodowania, tj. niszczącego reagowania z otaczającym je środowiskiem – roztworem lub atmosferą gazową. Metal znajdujący się w kontakcie z korozyjnym środowiskiem (np. roztworem wodnym) stanowi nietrwały termodynamicznie układ, który na drodze reakcji chemicznej dąży do samorzutnego przejścia w układ bardziej trwały z jednoczesnym uwolnieniem energii. Takim trwałym układem dla metali są jego rozpuszczalne lub trudnorozpuszczalne związki: jony proste lub kompleksowe, sole, tlenki, wodorotlenki. Proces ponownego przeprowadzenia związków metali w ich postać metaliczną wymaga dostarczenia energii, tak jak ma to miejsce w przypadku wytwarzania metali z ich surowców (rud, koncentratów itp.).

Procesy roztwarzania lub utleniania niszczą często metale w sposób niepożądany, a niszczenie takie nazywane jest korozją. Szybkość korozji, tzn. szybkość roztwarzania metalu w roztworze lub szybkość jego utleniania w atmosferze gazowej, formy występowania metalu w produktach reakcji, fizyczna postać wydzielonego produktu są miarą chemicznej aktywności tego metalu w kontakcie ze środowiskiem.

Wstępna analiza aktywności chemicznej metalu może być przeprowadzona w oparciu o fizykochemiczne wielkości termodynamiczne, takie jak np. potencjał standardowy redukcji (E^0). Analiza wartości potencjału standardowego (dostępnych w tablicach fizykochemicznych) pozwala określić, w jakich warunkach (potencjał



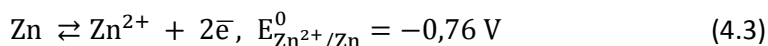
redox, pH, temperatura) możliwe są reakcje na powierzchni metalu, a w jakich warunkach procesy takie ulegają zahamowaniu lub są w ogóle niemożliwe.

Podstawą analizy aktywności metali w roztworach jest tzw. **szereg elektrochemiczny metali**, zwany często **szeregiem napięciowym**, który klasyfikuje metale według wartości ich standardowych potencjałów redukcji (E°), które podawane są w tablicach fizykochemicznych. Im niższy jest standardowy potencjał redukcji metalu, tym jego aktywność chemiczna jest większa. W szeregu elektrochemicznym wyróżniamy **metale nieszlachetne**, tj. takie, które ulegają roztwarzaniu w roztworach wodnych z wydzielaniem wodoru oraz **metale szlachetne**, tj. takie, które nie ulegają roztwarzaniu z wydzielaniem wodoru. Metale nieszlachetne charakteryzują się ujemnymi wartościami potencjałów standardowych, natomiast potencjały metali szlachetnych są zawsze dodatnie. Granicą szlachetności metali jest standardowy potencjał redukcji dla wodoru $E_{H^+/H_2}^{\circ} = 0 V$. Metale nieszlachetne są, zatem metalami o wyższej aktywności chemicznej w porównaniu z metalami szlachetnymi.

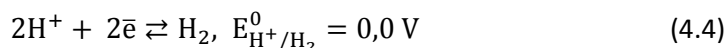
$E_{H^+/H_2}^{\circ} = 0,0V$	
Metale nieszlachetne (Mg, Al, Zn, Fe, Ni,...)	Metale szlachetne (Cu, Ag, Pd, Pt, Au,...)
$E^{\circ} < 0,0V$	$E^{\circ} > 0,0$
	Potencjał standardowy \rightarrow

Wartości standardowego potencjału (E°) nie da się bezpośrednio zmierzyć, można go natomiast wyznaczyć w oparciu o dane termodynamiczne. Pomiar E° ma zawsze charakter względny. Standardowy potencjał E° (zwany często potencjałem normalnym) dowolnej elektrody (półogniwa) jest z definicji równy wartości siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z tej elektrody (o wszystkich reagentach w warunkach standardowych tj. stężeniu 1M, temperaturze 298 K i ciśnieniu 1 atm) oraz normalnej elektrody wodorowej, której potencjał standardowy ma wartość równą 0,0 V. Zatem np. wartość E° dla elektrody cynkowej (Zn^{2+}/Zn) jest równa wartości SEM ogniwa zbudowanego z elektrody wykonanej z metalicznego cynku zanurzonego w 1M roztworze jonów Zn^{2+} (prawa elektroda ogniwa, katoda) i normalnej elektrody wodorowej (H^+/H_2), którą stanowi blaszka platynowa pokryta czernią platynową i zanurzona w 1M roztworze jonów H^+ , przez który przedmuchiwany jest gazowy wodór pod ciśnieniem 1 atm (lewa elektroda, anoda).

Aktywność elektrochemiczna metali (lub inaczej ich szlachetność albo nieszlachetność) może być więc określona na podstawie wartości ich potencjałów standardowych, E° (tabela 3.2). Jeśli więc np. standardowy potencjał redukcji cynku, $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 V$, to oznacza, że możliwe jest roztwarzanie tego metalu w roztworze nieutleniającego kwasu (np. solnego) z wydzielaniem wodoru ($E_{H^+/H_2}^{\circ} = 0,0 V$). W kontakcie cynku z kwasem solnym na powierzchni cynku będzie zachodził proces utleniania cynku do jonów cynku(II):



któremu musi towarzyszyć proces redukcji jonów wodorowych z wydzielaniem gazowego wodoru:



W reakcji roztwarzania cynku w kwasie solnym jony wodorowe pełnią funkcję utleniacza, zaś cynk rolę reduktora. Aby reakcja roztwarzania dowolnego metalu (M) w kwasie nieutleniającym zachodziła samorzutnie z utworzeniem jonów Me^{n+} , musi być spełniony warunek: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0$. Taki warunek będzie spełniony wyłącznie dla metali nieszlachetnych, np. Mg, Fe, Ni, Cr, Al i in. W przeciwieństwie do cynku, wartość standardowego potencjału redukcji dla srebra jest dodatnia i wynosi ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,800 \text{ V}$). Jest więc znacznie wyższa od wartości standardowego potencjału E^0 dla wodoru ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ V}$). Zatem, nie może dojść do roztwarzania srebra z udziałem redukcji jonów wodorowych i z wydzieleniem wodoru, jako reakcji katodowej, bowiem ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$). Również inne metale szlachetne, tj. te, których potencjał standardowy (E^0) jest dodatni (Cu, Au, Pt, Pd...) nie będą reagować z wydzieleniem wodoru (nie będą zatem roztwarzać się w kwasach nieutleniających).

Standardowy potencjał redukcji (E^0) jest wielkością odpowiadającą standardowym warunkom ciśnienia, stężenia i temperatury. W praktyce te standardowe występują rzadko, stąd rzeczywiste wartości potencjałów elektrochemicznych (E) dla warunków innych niż standardowe muszą być określane w oparciu o równanie Nernsta, które przyjmuje następującą postać:

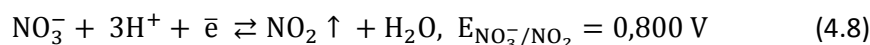
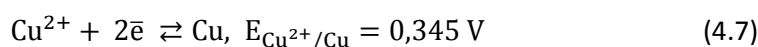
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]} \quad (4.5)$$

gdzie: R jest stałą gazową ($8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), T – temperaturą bezwzględną (K), n – liczbą wymienianych elektronów w procesie, F – stałą Faraday'a ($96\,500 \text{ C} \cdot (\text{mol})^{-1}$), [utl] – stężenie (aktywność) molowa formy utlenionej, [red] – stężenie (aktywność) molowa formy zredukowanej.

Cynk zanurzony w roztworze jonów Zn^{2+} o niestandardowym stężeniu (aktywności) równym $a_{\text{Zn}^{2+}}$ znajduje się w równowadze z tymi jonami zgodnie z reakcją (4.3). Potencjał elektrody cynkowej określa się w oparciu o wyrażenie (4.6):

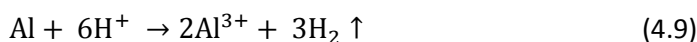
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (4.6)$$

W równaniu tym aktywność metalicznego cynku przyjęto za równą jedności, zgodnie z konwencją, że aktywność wszystkich czystych substancji wynosi 1. Metale szlachetne (Cu, Ag, Au...) będą ulegały procesom roztwarzania jedynie w obecności takich czynników utleniających (substancji lub jonów), których potencjał redukcji jest wyższy od potencjału redukcji metalu szlachetnego. W przypadku miedzi można zatem oczekiwać jej roztwarzania w roztworach wodnych dopiero w obecności silnych utleniaczy, np. kwasów utleniających (stężony HNO_3 , stężony H_2SO_4 , gazowy chlor, jony Fe^{3+} itp.). W roztworze kwasu azotowego(V) na powierzchni miedzi zachodzą wówczas reakcje:

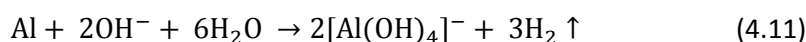




Roztworzeniu metali szlachetnych (Cu, Ag, Au, Pt...) w roztworach wodnych sprzyja obecność w tych roztworach niektórych jonów (np. CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , Cl^-), tzw. ligandów, które z metalami szlachetnymi tworzą w roztworze bardzo trwałe i dobrze rozpuszczalne związki, zwane „kompleksami”. Wiadomo np., że tak szlachetny metal jak złoto, który nie ulega korozji w zasadach ani kwasach – nawet utleniających (za wyjątkiem *wody królewskiej*) bardzo łatwo roztwarza się w rozcieńczonych, natlenionych wodnych roztworach cyjanku potasu, którego stężenie wynosi zaledwie 200–500 mg/dm^3 (tzn. $0,3 \div 0,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$) a temperatura nie przekracza temperatury otoczenia. Niektóre metale wykazujące właściwości amfoteryczne (np. Al, Zn, Pb, Cr...) mogą ulegać roztwarzaniu zarówno w środowiskach kwaśnych jak i w alkalicznych. W roztworach kwasów nieutleniających metale amfoteryczne przechodzą do roztworu w postaci kationów (Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+}), np.:



natomiast w środowisku alkalicznym - w postaci anionów: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, np.:



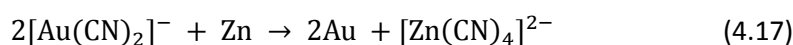
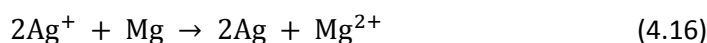
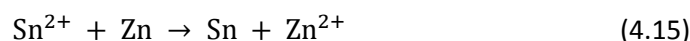
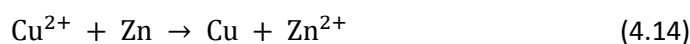
Ta właściwość metali amfoterycznych ogranicza więc ich zastosowanie jako tworzyw konstrukcyjnych zarówno w roztworach kwaśnych jak i w roztworach zasadowych ze względu na ich wysoką aktywność chemiczną i korozję w tych warunkach.

Dla każdego metalu istnieją takie warunki (pH, potencjał), że metal ten znajduje się w stanie niereaktywnym, np. gdy nie zostanie osiągnięty potencjał jego roztwarzania, (Tabela 3.2.). Jeśli więc potencjał miedzi zanurzonej w roztworze dowolnego odczynnika jest mniejszy niż +0.342 V, to nie nastąpi przechodzenie tego szlachetnego metalu do roztworu. Dopiero, gdy potencjał miedzi przekroczy wartość +0.342 V zacznie się ona roztwarzać. Warunki roztwarzania miedzi zostaną osiągnięte np. w roztworach HNO_3 w roztworach zawierających chlor oraz w roztworach zawierających tlen lub jony Fe^{3+} .

W praktyce istnieją takie warunki, w których według analizy wartości potencjału standardowego E^0 metal powinien wykazywać swoją znaczną aktywność, jednakże trudno rozpuszczalny produkt korozji tego metalu (sól, tlenek, wodorotlenek...) tworzy na jego powierzchni szczelną warstewkę ochronną, która powoduje znaczne obniżenie szybkości jego korozji. Mówimy wówczas, że metal pokryty taką warstewką stałego produktu korozji znajduje się w stanie pasywnym, tzn. takim, w którym szybkość jego utleniania lub roztwarzania jest znikoma. Zjawisko pasywacji występuje m.in. w przypadku żelaza, glinu, cynku, niklu, chromu i in. Glin jest metalem nieszlachetnym, bowiem jego standardowy potencjał redukcji E^0 jest ujemny i wynosi -1.662 V. Niski potencjał standardowy glinu nie musi jednak oznaczać, że metal wykazuje wysoką aktywność tzn. łatwo koroduje w każdych warunkach. Jego zdolność do pasywacji szczelną i silnie przylegającą warstewką Al_2O_3 w obecności utleniaczy (np. tlenu z powietrza, czy roztworu kwasu azotowego) czyni powierzchnię glinu odporną na działanie otoczenia i trwałą w użytkowaniu:



Pasywujących właściwości produktów korozji ani samej pasywacji nie da się przewidzieć w oparciu o analizę termodynamiczną (tzn. wyłącznie na podstawie wartości potencjałów E^0). **Pasywacja** jako zjawisko towarzyszące hamowaniu korozji metali i **pasywność** jako stan powierzchni metalu są pojęciami związanymi z szybkością reakcji (kinetyką) i muszą być dla danych warunków określane doświadczalnie tj. w oparciu o badania szybkości reakcji. Jeśli metal mniej szlachetny (o niższym potencjale E^0) znajduje się w kontakcie z roztworem wodnym zawierającym jony metalu bardziej szlachetnego (o wyższym potencjale E^0), wówczas będziemy mieli do czynienia z tzw. procesem wypierania metalu bardziej szlachetnego (o mniejszej aktywności chemicznej) przez metal mniej szlachetny (o większej aktywności chemicznej). Przykłady takich procesów wypierania są następujące:



Metal zanurzony w roztworze jonów tego metalu tworzy układ zwany **półogniwem**, lub **elektrodą**. Jeśli dwa metale znajdujące się w kontakcie z roztworem i różniące się wartościami potencjałów są ze sobą zwarte, wówczas tworzą **ogniwo galwaniczne**, w którym samorzutnemu przepływowi prądu towarzyszą odpowiednie reakcje chemiczne. W przypadku ogniwa zbudowanego z żelaza zanurzonego w roztworze soli Fe(II) ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,447 \text{ V}$) i miedzi zanurzonej w roztworze soli Cu(II) ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,345 \text{ V}$) elektrodą, na której zajdzie proces redukcji (katoda) będzie elektroda o wyższym potencjale (elektroda miedziana), natomiast elektrodą, na której zajdzie proces utlenienia (anoda) będzie elektroda o niższym potencjale (elektroda żelazna). Siła elektro-motoryczna (SEM) tak zbudowanego ogniwa jest różnicą potencjałów elektrody prawej (miedzianej) i lewej (żelaznej) i dla warunków standardowych wynosi: $\text{SEM} = +0,345 - (-0,447) = +0,792 \text{ V}$.

4.2. Literatura.

- [1] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
- [3] Szał Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.



4.3. Pytania kontrolne.

1. Podaj przykłady trzech metali nieszlachetnych oraz zapisz ich reakcje z kwasem solnym i siarkowym(VI).
2. Podaj przykład reakcji roztwarzania metalu szlachetnego w wybranym kwasie.
3. Na podstawie szeregu elektrochemicznego wytypuj dwie pary metali i oblicz standardowe SEM ogniów zbudowanych z tych metali.
4. Potencjały standardowe dla niklu i srebra wynoszą: $E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,258 V$, $E_{Ag^+/Ag} = +0,800 V$. Oblicz standardową SEM ogniwa zbudowanego z tych metali. Zapisz reakcje elektrodowe w ogniwie.
5. Oblicz SEM ogniwa zbudowanego z blaszki miedzianej zanurzonej w 0,01M $CuSO_4$ i blaszki żelaznej zanurzonej w 1M $FeSO_4$. Zapisz reakcje zachodzące na elektrodach tego ogniwa.
6. Blaszke magnezową zanurzono w roztworze zawierającym jony niklu(II) i kwas siarkowy(VI). Jakie reakcje zajdą na powierzchni magnezu?
7. Podaj definicje anody i katody w ogniwie elektrochemicznym. Zapisz przykładowy schemat do-wolnego ogniwa.
8. Dlaczego po zwarciu biegunów ogniwa galwanicznego w obwodzie płynie prąd? Uzasadnij na wybranym przykładzie.
9. Jakich reakcji można oczekiwać po zanurzeniu metalicznego chromu do roztworu $AgNO_3$?
10. Zapisz schemat ogniwa galwanicznego, w którym zachodzi reakcja: $Zn + Cl_2 = Zn^{2+} + 2Cl^-$.
11. Zapisz reakcje, które zajdą po zanurzeniu metalicznego ołowiu do roztworu siarczanu glinu?
12. Jakich metali można użyć do wydzielenia metalicznej miedzi z roztworu $CuSO_4$? Podaj możliwe reakcje.
13. Dlaczego złoto, platyna i pallad nie ulegają roztwarzaniu ani w kwasie siarkowym(VI) ani azotowym(V)? Uzasadnij to w oparciu o wartości standardowych potencjałów tych metali.

4.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 4.4.1. Szereg elektrochemiczny metali.

Materiały i odczynniki: metale (blaszki) miedzi i cynku; 0,25M roztwory: chlorku cynku(II) ($ZnCl_2$); chlorku cyny(II) ($SnCl_2$); chlorku miedzi(II) ($CuCl_2$); 0,05M roztwór azotanu(V) srebra ($AgNO_3$).

Wykonanie: Do 4 małych (krótkich) probówek o pojemności ok. 10 cm³ wprowadzić kolejno po około 5 cm³ 0,25M roztworów: $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CuCl_2$, natomiast do czwartej 5 cm³ 0,05M roztworu $AgNO_3$. W każdej z probówek zanurzyć oczyszczoną papierem ściernym blaszkę Zn. Czynność tę powtórzyć dla blaszki Cu. Blaszki zawieszać na krawędzi probówek tak, aby były częściowo zanurzone w roztworach soli metali.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Po około 5 minutach zanotować obserwacje dotyczące stanu powierzchni i zapisać ew. reakcje chemiczne według schematu podanego w poniższej tabeli;



- Uzasadnić przebieg reakcji w oparciu o wartości standardowych potencjałów redukcji (E°) z Tabeli 3.2;
- Zanotować obserwacje w poniższej tabeli i uporządkować badane metale według ich malejącej aktywności.

	blaszka Zn	blaszka Cu
ZnCl ₂		
CuCl ₂		
SnCl ₂		
AgNO ₃		

Doświadczenie 4.4.2. Działanie kwasów na glin.

Materiały i odczynniki: metaliczny glin; 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); stężony roztwór kwasu solnego (HCl); 2,0M roztwór kwasu azotowego(V) (HNO₃); stężony roztwór kwasu azotowego(V) (HNO₃); 2,0M roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄) lub innej soli miedzi(II).

Wykonanie:

(a) Do jednej probówki wprowadzić ok. 1-2 cm³ 2,0M HCl, do drugiej dodać ok. 1-2 cm³ stężonego HCl. Następnie do obu probówek wprowadzić paski metalicznego glinu zawieszając je na krawędzi probówek.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotuj obserwacje powierzchni glinu w obu probówkach;
- Jakie reakcje zachodzą na powierzchni glinu w każdej z probówek?

(b) Do kolejnych dwu probówek dodać po ok. 1-2 cm³ 2,0M roztworu HNO₃ i stężonego HNO₃. Wprowadź paski lub wiórki metalicznego glinu. Obserwuj zachowanie się glinu w obu roztworach.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- W którym z roztworów możliwa jest pasywacja powierzchni glinu?
- Zapisz możliwe reakcje chemiczne zachodzące na glinie w obu probówkach.

(c) Próbkę glinu w postaci drutu lub blaszki wprowadź na ok. pół minuty do stężonego kwasu azotowego. Drugi kawałek drutu lub blaszki Al wprowadź do stężonego roztworu kwasu solnego. Obie próbki Al ołucz następnie wodą i umieść na kilka minut w gorącej wodzie destylowanej, po czym zanurz je w probówkach zawierających 0,25M roztwór CuSO₄.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zapisz różnice w zachowaniu się obu próbek glinu po ich zanurzeniu w roztworze CuSO₄?
- Co jest powodem tych różnic?



Doświadczenie 4.4.3. Korozja żelaza.

Materiały i odczynniki: żelazo lub zwykła stal stopowa (blaszki); cynk; miedź (blaszki); paski bibuły filtracyjnej, 1,0M roztwór tiocyjanianu potasu (KNCS) lub tiocyjanian amonu (NH_4NCS); 0,1M roztwór heksacyjanożelazianu(II) potasu ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Wykonanie:

(a) Blaszkę żelazną lub stalową (ze zwykłej stali nieszlachetnej) oczyścić papierem ściernym, a następnie odtłuścić przez umycie w wodzie z dodatkiem detergentu. Przemyc wodą destylowaną, osuszyć. Na powierzchnię oczyszczonej blaszki nanieść (najlepiej przy pomocy pipetki) dwie krople wody: jedną wodociągową, drugą destylowaną. Blaszkę odstawić na okres ok. 1 godziny. Po upływie tego czasu zaobserwować i opisać stan powierzchni żelaza (stali) i podać zachodzące na niej reakcje. Zebrać obie krople na paski bibuły filtracyjnej, nanieść na zwilżone miejsca po 1 (tylko jednej!) kropli 1,0M HCl i dodać po 1 kropli roztworu KNCS lub NH_4NCS .

Analiza doświadczenia i wnioski:

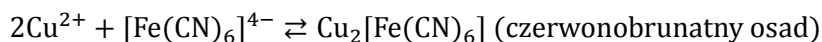
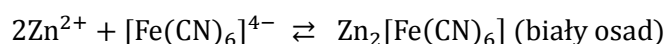
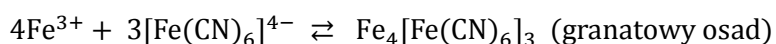
- *Opisać wyniki doświadczeń i wyjaśnić różnice w zachowaniu się żelaza w kontakcie z wodą destylowaną i wodociągową. Jaka jest rola tlenu w obu przypadkach?*

(b) Połącz ze sobą w kształcie „ Δ ” (przed zagięciem, przy użyciu spinacza lub klipsa do papieru) parami blaszki: cynk – żelazo oraz miedź – żelazo. Każdą z par metali umieść w oddzielnej małej zlewce o pojemności 10–25 cm^3 lub w probówce. Do obu zlewek (próbówek) wprowadzić po ok. 3 – 4 cm^3 0,1M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oraz 5 kropli 2,0M H_2SO_4 . Wymieszać roztwory w zlewkach.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zanotuj obserwacje.*
- *Na podstawie danych z tabeli 1. wyjaśnij przyczyny obserwowanych różnic w zachowaniu się metali znajdujących się w kontakcie: Cu-Fe i Zn-Fe.*
- *Oceń, jakie mogą być skutki niewłaściwie dobranych materiałów konstrukcyjnych podlegających korozji oraz jak cynk wpływa na korozję żelaza.*

Informacje dodatkowe: W obecności heksacyjanożelazianu(II) potasu jony: Fe^{3+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} ulegają następującym reakcjom:



Doświadczenie 4.4.4. Korozja glinu.

Materiały i odczynniki: glin metaliczny (pasek, blaszka); 0,1M roztwór azotanu(V) rtęci(I) ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

Wykonanie: Blaszkę glinową oczyścić papierem ściernym i opłukać wodą destylowaną. Nanieść na powierzchnię blaszki 1-2 krople 0,1M roztworu $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Po 2-3 minutach usunąć roztwór soli rtęci(I) za pomocą kawałka bibuły filtracyjnej i pozostawić na powietrzu przez ok. 15–20 minut.

Analiza doświadczenia i wnioski



- *Wiedząc, że biały nalot na powierzchni glinu, tworzący się w miejscu działania $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ to tlenek glinu(III), napisz reakcje zachodzące w trakcie eksperymentu;*
- *Czym wywołane są obserwowane różnice w zachowaniu się glinu w miejscu kontaktu z roztworem $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i w miejscach, gdzie glin nie stykał się z tym roztworem?*

Doświadczenie 4.4.5. Korozja cynku.

Materiały i odczynniki: 1,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); wiórki metalicznego cynku (Zn); 0,5M roztwór chlorku miedzi(II) (CuCl_2) lub siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO_4).

Wykonanie: Do dwóch probówek dodać po 1 cm^3 1,0M H_2SO_4 i małej granulce cynku. Do jednej z probówek dodać 2-3 krople 0,5M CuCl_2 (CuSO_4).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zapisać równania reakcji chemicznych zachodzących w probówkach;
- Wytłumaczyć różnice w przebiegu reakcji roztwarzania cynku w obu probówkach.

Doświadczenie 4.4.6. Aktywność chemiczna ołowiu.

Materiały i odczynniki: ołów metaliczny (granulki, skrawki); 0,1M roztwór azotanu(V) ołowiu(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$); 0,1M roztwór jodku potasu (KI); 1,0M roztwory: kwasu azotowego(V) (HNO_3), kwasu solnego (HCl), kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4).

Wykonanie: Do probówki dodać: 1 cm^3 wody, 5 kropli 0,1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, i 5 kropli 0,1M KI. Probówkę z osadem PbI_2 pozostaw jako wzorzec do końca doświadczenia.

Następnie do trzech probówek wprowadzić po granulce lub pasku metalicznego ołowiu, którego powierzchnia powinna być świeżo oczyszczona papierem ściernym. Do pierwszej probówki dodać około 1 cm^3 1,0M HNO_3 , do drugiej około 1 cm^3 1,0M HCl, natomiast do trzeciej około 1 cm^3 1,0M H_2SO_4 . Probówki ogrzewać przez około 5 minut w łaźni wodnej. Po ostudzeniu w każdej z probówek sprawdzić obecność jonów Pb^{2+} . W tym celu pobrać $0,5\text{ cm}^3$ badanego roztworu i wprowadzić do probówki zawierającej ok. 1 cm^3 H_2O i 2-3 krople roztworu KI.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Zapisz równania zachodzących reakcji;*
- *Jakie obserwujesz różnice w zachowaniu się ołowiu w roztworach HCl, H_2SO_4 i HNO_3 ? Co jest powodem tych różnic?*
- *Dlaczego tylko w jednej z probówek obserwuje się wydzielenie osadu PbI_2 ?*



5. Szybkość reakcji chemicznych.

5.1. Wprowadzenie.

Badanie szybkości reakcji chemicznych należy do działu chemii zwanego *kinetyką chemiczną*. Dział ten obejmuje również badanie wpływu różnych czynników na szybkość danej reakcji oraz szczegółowe poznanie jej przebiegu (mechanizmu).

Zgodnie z powszechnym znaczeniem pojęcia szybkości, w przypadku reakcji chemicznej wielkość ta jest określona poprzez *zmiany licznosci reagentów w stosunku do czasu w którym te zmiany następują*. Praktycznie oznacza to, że dla wyznaczenia szybkości określonej reakcji trzeba ustalić ile moli wybranego substratu reaguje w jednostce czasu lub ile moli któregoś z produktów powstaje w tym samym czasie. Definicja ta może jednak doprowadzić do tego, że konkretna wartość szybkości reakcji będzie zależała od wyboru reagenta którego zmiany licznosci zostaną wzięte do obliczenia szybkości. Problem ten można zilustrować na przykładzie prostej reakcji:



Jeżeli przybliżona szybkość powyższej reakcji zostanie wyznaczona na podstawie liczby moli tlenu (Δn_{O_2}) zużywanego w czasie t :

$$v_1 = - \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\Delta t} \quad (5.2)$$

to wartość ta będzie dwukrotnie mniejsza od szybkości wyznaczonej ze wzrostu licznosci wody:

$$v_2 = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta t} \quad (5.3)$$

Powyższa różnica wynika z faktu, że w tym samym czasie, z jednego mola tlenu powstają dwa mole wody. Problem ten można usunąć dzieląc wyrażenie na szybkość reakcji $\frac{\Delta n_i}{\Delta t}$ przez współczynnik stechiometryczny v_i reagenta użytego do jej wyznaczenia. Szybkość reakcji będzie wtedy określona jednoznacznie jako:

$$v = \frac{\Delta n_i}{v_i \Delta t} \quad (5.4)$$

co w przypadku reakcji syntezy wody daje następujące zależności:

$$v_2 = - \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\Delta t} = - \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{2\Delta t} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2\Delta t} \quad (5.5)$$

Znak minus pojawił się w równaniach (5.2) i (5.5) z tego powodu, że licznosci substratów maleją w miarę upływu czasu i wielkościom tym (np. Δn_{O_2} i Δn_{H_2}) przypisuje się wartość ujemną, dla odróżnienia od wzrostu licznosci produktów (np. $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$), które to wyrażenia przyjmuje się jako dodatnie.

Dokładne zdefiniowanie szybkości reakcji wymaga zastosowania rachunku różniczkowego czyli zastąpienia wyrażen $\frac{\Delta n_i}{\Delta t}$ przez $\frac{dn_i}{dt}$ co daje:



$$v = \frac{dn_i}{v_i dt} \quad (5.6)$$

W równaniu (5.6), iloraz $\frac{dn_i}{v_i}$ określa się jako zmianę postępu reakcji $d\xi_i$, którego wartość jest dla wszystkich reagentów jednakowa, a szybkość reakcji można wtedy zdefiniować jako stosunek zmiany postępu reakcji do czasu w którym ta zmiana nastąpiła.

$$v = \frac{d\xi_i}{dt} \quad (5.7)$$

Jeżeli reakcja zachodzi w stałej objętości, to zmiany liczności reagentów dn_i (lub Δn_i) są proporcjonalne do zmian stężeń molowych dc_i (Δc_i) i szybkość reakcji można wyznaczyć z wyrażenia:

$$v = \frac{dc_i}{v_i dt} \approx \frac{\Delta c_i}{v_i \Delta t} \quad (5.8)$$

Reakcja chemiczna jest rezultatem wielu elementarnych reakcji zachodzących pomiędzy poszczególnymi atomami czy cząsteczkami. Każda elementarna reakcja wymaga uprzedniego zderzenia się biorących w niej udział cząstek (atomów, cząsteczek, jonów). Szybkość reakcji zależy więc od liczby zderzeń a ta od stężeń reagentów c_i . Przedstawia to *równanie kinetyczne* o ogólnej postaci:

$$v = k c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \dots \quad (5.9)$$

Wykładniki potęgowe α , β noszą nazwę *rzędu reakcji względem odpowiednich reagentów A, B*, natomiast suma $\alpha + \beta + \dots$ *ogólny rząd reakcji*. Współczynnik k jest określany jako *stała szybkości reakcji*.

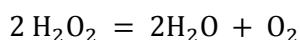
Nie wszystkie zderzenia cząstek kończą się ich przereagowaniem. Aby było to możliwe, zderzające się cząstki muszą mieć na tyle dużą energię by mogły pokonać odpychanie ich chmur elektronowych i zbliżyć się do siebie tak blisko aby utworzyć jedną dużą cząstkę zwaną *kompleksem aktywnym*. Energię tą, określoną dla jednego mola substancji i mierzoną względem przeciętnej w danych warunkach energii substratów, nazywa się *energiją aktywacji*, E_a . W kompleksie aktywnym zachodzi częściowe przegrupowanie elektronów prowadzące do utworzenia nowych wiązań chemicznych kosztem osłabienia innych, występujących w substratach. Kompleks aktywny jest bardzo nietrwały i szybko rozpada się na produkty reakcji lub też z powrotem na substraty. Fakt istnienia energii aktywacji objawia się często jako konieczność zainicjowania reakcji np. podczas zapalania gazu energia aktywacji pochodzi od zapalanej zapałki lub iskry elektrycznej. W miarę wzrostu temperatury rośnie energia wszystkich cząstek, co powoduje wzrost liczby zderzeń aktywnych kończących się reakcją, a tym samym wzrost szybkości reakcji. Według przybliżonej reguły, podwyższenie temperatury o 10 K powoduje 2÷4 krotny wzrost szybkości reakcji. W równaniu kinetycznym reakcji (5.9) wpływ temperatury uwzględnia się poprzez temperaturową zależność stałej szybkości reakcji.

Prawdopodobieństwo zderzenia się cząstek prowadzące do utworzenia kompleksu aktywnego jest tym mniejsze im większa liczba cząstek musi wziąć w nim udział. Praktycznie obserwuje się reakcje w których następują jednoczesne zderzenia co



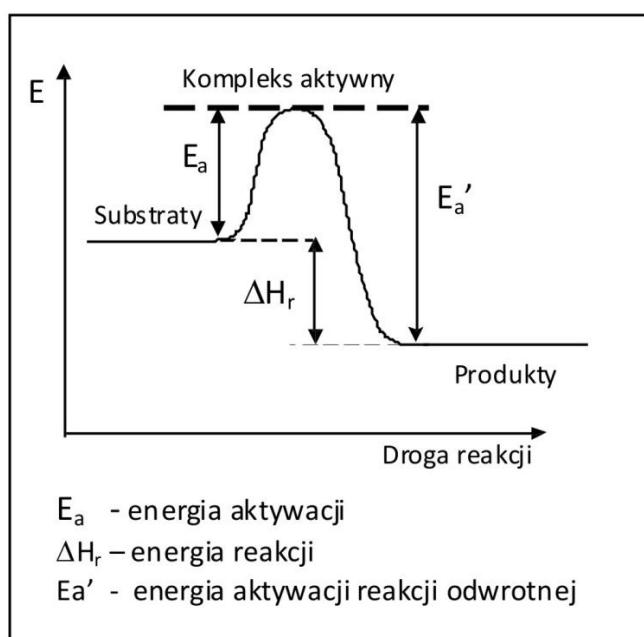
najwyżej trzech cząstek – jest to reakcja elementarna *trójcząsteczkowa*. Bardziej prawdopodobne są reakcje *dwucząsteczkowe*, znane są także reakcje *jednocząsteczkowe*, których szybkość zależy od określonych przemian energetycznych wewnątrz cząsteczek. Jeżeli z równania stechiometrycznego wynika, że w reakcji powinna wziąć udział większa liczba cząsteczek, to reakcja taka przebiega w kilku etapach z których każdy jest jedną z wyżej wymienionych reakcji elementarnych. Poznanie wszystkich etapów pozwala na ustalenie pełnego *mechanizmu reakcji*.

Przemiana substratów w produkty może przebiegać różnymi drogami, według różnych mechanizmów reakcji. Z możliwości tej korzysta się szczególnie wtedy, gdy reakcja przebiega zbyt wolno, lub z małą wydajnościążądanego produktu. Wprowadzenie do reakcji specyficznej substancji zwanej *katalizatorem* zmienia jej mechanizm przez co obniża się energia aktywacji i wzrasta szybkość. Prosty przykładem może tu być reakcja samorzutnego rozkładu nadtlenu wodoru:



Reakcja ta przebiega wolno, o czym świadczy fakt, że roztwór nadtlenu wodoru wyraźnie traci swoje właściwości dopiero po dłuższym czasie. Jeżeli jednak doda się do tego roztworu jonów jodkowych, nadtlenek wodoru rozkłada się prawie natychmiast, przy czym proces ten zachodzi w dwóch etapach. Etap pierwszy to redukcja nadtlenu wodoru do wody przy jednoczesnym utlenianiu jonów jodkowych do jodanowych(I). W drugim etapie jony jodanowe(I) redukują się z powrotem do jodkowych utleniając przy tym kolejną porcję nadtlenu wodoru do gazowego tlenu (z wydzielaniem wody). Reakcje powyższe ilustrują istotną cechę katalizatora jaką jest fakt, że nie zużywa się on w czasie reakcji. Katalizator może być w tej samej fazie co reagenty (kataliza *homogeniczna*) lub w innej fazie (kataliza *heterogeniczna*). W tym drugim przypadku katalizator przeważnie jest substancją stałą, a reakcja przebiega pomiędzy substratami zaadsorbowanymi na jego powierzchni. Szybkość reakcji zależy w takich przypadkach nie tylko od poprzednio przedstawionych czynników (stężenia, temperatura), lecz także od wielkości powierzchni katalizatora oraz od szybkości dyfuzji substratów do katalizatora oraz dyfuzji produktów od powierzchni katalizatora w głąb mieszaniny reakcyjnej.

Reakcje z udziałem katalizatorów występują powszechnie w funkcjonowaniu organizmów żywych. Specyficzne białka - enzymy pełnią rolę *biokatalizatorów* wielu procesów fizjologicznych (np. *katalaza* katalizuje wyżej przedstawiony rozkład nadtlenu wodoru). W wielu enzymach istotną rolę pełnią jony metali, stanowiące aktywne centra na których zachodzą katalizowane reakcje. Istnieją także substancje zwane *inhibitorami*, które spowalniają szybkość reakcji. Stosuje się je w przypadkach kiedy zachodzi konieczność powstrzymania niekorzystnych procesów chemicznych jak np. korozji metali i innych materiałów.



Rysunek 5.1. Przebieg energetyczny reakcji egzoenergetycznej

5.2. Literatura.

- [1] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] *Podstawy chemii, Ćwiczenia laboratoryjne*, pod red. K. Skudlarskiego, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
- [3] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.

5.3. Pytania kontrolne.

1. Czym zajmuje się kinetyka chemiczna?
2. Jak definiuje się szybkość reakcji chemicznej?
3. Jaki jest wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej?
4. Co to jest rząd reakcji?
5. Od jakich dodatkowych czynników zależy szybkość reakcji chemicznej w układzie heterogenicznym?
6. Dlaczego nie wszystkie zderzenia cząstek substratów kończą się ich przereagowaniem?
7. Co to jest kompleks aktywny i jaka jest jego energia w stosunku do średnich energii substratów i produktów?
8. Jakie są względne energie substratów i produktów w reakcjach egzo- i endotermicznych?
9. Jakie są podstawowe cechy katalizatora?
10. Jaki jest wpływ inhibitora na reakcję chemiczną?



5.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 5.4.1. Wpływ temperatury na szybkość reakcji.

Materiały i odczynniki: 0,001M roztwór manganianu(VII) potasu (KMnO_4); 3,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 0,5M roztwór szczawianu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$); stoper (zegarek z sekundnikiem).

Wykonanie: Przygotować dwie próbówki i gorącą łaźnię wodną (prawie wrzącą). Do jednej próbówki wlać 2 cm^3 0,001M manganianu(VII) potasu, 10 kropli 3,0M kwasu siarkowego i 3 krople 0,5M szczawianu amonu. Zawartość próbówki szybko wymieszać, odlać połowę do drugiej próbówki, umieścić ją w łaźni wodnej i rozpocząć pomiar czasu.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zanotować czasy potrzebne do całkowitego odbarwienia roztworów w poszczególnych próbówkach;
- Zapisać równanie reakcji (zapis jonowy);
- Oszacować wpływ temperatury na szybkość reakcji redukcji jonów manganianowych(VII) podając ile razy czas potrzebny do odbarwienia roztworu w próbówce ogrzewanej był krótszy od czasu odbarwienia się roztworu w drugiej próbówce.

Doświadczenie 5.4.2. Wpływ stężenia reagentów na szybkość reakcji.

Materiały i odczynniki: 3,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 0,5M roztwór tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); stoper (zegarek z sekundnikiem).

Wykonanie: Przygotować trzy jednakowe próbówki. Do pierwszej próbówki wlać 4 cm^3 wody i 1 cm^3 0,50M roztworu tiosiarczanu sodu. Do drugiej próbówki wlać 5 kropli 0,5M roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a do trzeciej 2 krople 0,5M roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i uzupełnić wodą obydwie próbówki do objętości 5 cm^3 . Do wszystkich próbek dodać po 3 krople 3,0M kwasu siarkowego(VI) i dokładnie wymieszać roztwory rozpoczynając równocześnie pomiar czasu, który upłynie do momentu pojawienia się zauważalnego zmętnienia w poszczególnych próbówkach. (zmętnienie łatwiej można zauważyć zaglądając do wnętrza próbówki).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zapisać równanie reakcji rozkładu jonów tiosiarczanowych w środowisku kwaśnym;
- Przygotować zestawienie „stężenie-czas reakcji” dla trzech wykonanych eksperymentów. Przyjmując, że objętość pojedynczej kropli wynosi $0,05\text{ cm}^3$;
- Przedstawić w postaci wykresu wpływ stężenia jonów tiosiarczanowych na szybkość reakcji.

Doświadczenie 5.4.3. Wpływ obecności katalizatora lub inhibitora na szybkość reakcji.

Materiały i odczynniki: 5% roztwór nadtlenu wodoru (H_2O_2); 1,0M kwas fosforowy(V) (H_3PO_4); stały jodek potasu (KI); środek pianotwórczy.

Wykonanie: Do trzech długich próbek wlać po 1 cm^3 5% roztworu nadtlenu wodoru i po jednej kropli środka pianotwórczego. Do pierwszej próbki dodać



1 kroplę 1,0M kwasu fosforowego(V), do drugiej probówki dodać szczyptę stałego jodku potasu, po czym wszystkie probówki umieścić w łaźni wodnej o temperaturze 60-70°C (przy tej temperaturze zaczyna być wyraźnie widoczne parowanie wody).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Oszacować szybkość rozkładu nadtlenu wodoru obserwując szybkość tworzenia piany przez wydzielający się tlen;*
- *Określić charakter dodanych substancji (katalizator, inhibitor) ze względu na ich wpływ na szybkość reakcji rozkładu przyjmując, że trzecia probówka zawierająca jedynie roztwór nadtlenu wodoru pełni rolę odnośnika;*
- *Napisać reakcję samorzutnego rozkładu nadtlenu wodoru oraz reakcje zachodzące w obecności katalizatora.*

Doświadczenie 5.4.4. Działanie biokatalizatora.

Materiały i odczynniki: 5% roztwór nadtlenu wodoru (H_2O_2); plasterek ziemniaka; mały przedmiot metalowy (moneta).

Wykonanie: Na plasterk ziemniaka położyć niewielki metalowy przedmiot (np. monetę) rozgrzany do około 200° C. Po zdjęciu przedmiotu połączyć powierzchnię ziemniaka roztworem nadtlenu wodoru.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować rozkład (pęcherzyki tlenu) nadtlenu wodoru katalizowany przez enzymy nie uszkodzone działaniem wysokiej temperatury.*

Doświadczenie 5.4.5. Wpływ powierzchni reagentów na szybkość reakcji.

Materiały i odczynniki: 2,0M kwas solny (HCl); Zn (granulki oraz bardziej rozdrobniony).

Wykonanie: Do dwóch probówek wlać po 1 cm³ 2,0M kwasu solnego. W pierwszej probówce umieścić jedną granulkę cynku, w drugiej porównywalną ilość (w sensie masy) opitek lub wiórków cynku.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Porównać szybkość reakcji roztwarzania cynku w obu probówkach obserwując intensywność wydzielania gazowego wodoru;*
- *Napisać równanie zachodzącej reakcji.*

Doświadczenie 5.4.6. Katalityczne utlenianie metanolu do metanal.

Materiały i odczynniki: metanol (CH_3OH); siatka platynowa; zlewka (250 cm³).

Wykonanie: Do zlewki o pojemności 250 cm³ wlać około 10 cm³ metanolu. Rozgrzać siatkę platynową w utleniającym płomieniu palnika do czerwoności, wyjąć z płomienia i w momencie gdy przestanie świecić, włożyć do zlewki i przytrzymać 2 -3 cm nad powierzchnią cieczy w zlewce. Po chwili siatka powinna się rozżarzyć ponownie pod wpływem ciepła reakcji utleniania metanolu (alkoholu metylowego) do metanal (aldehydu mrówkowego). Nad zlewką powinien być wyczuwalny zapach aldehydu.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Napisać reakcję katalitycznego utleniania metanolu tlenem z powietrza.*



Doświadczenie 5.4.7. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji utleniania jonów siarczanowych(IV) przez jony jodanowe(V).

Materiały i odczynniki: 0,01M siarczan(IV) sodu (Na_2SO_3) w 1% roztworze skrobi (roztwór jest nietrwały i powinien być przygotowany krótko przed wykonaniem doświadczenia); 0,02M kwas jodowy(V) (HIO_3); 5 zlewek o pojemności od 50 do 100 cm^3 ; stoper (zegarek z sekundnikiem).

Wykonanie: Do 5 zlewek wlać podane w tabeli ilości 0,01M roztworu siarczanu(IV) sodu (roztwór ten jest 0,1% względem skrobi) oraz wody. Stężenie roztworu podstawowego kwasu jodowego(V) (lub odpowiednio zakwaszonego kwasem siarkowym(VI) roztworu jodanu(V) potasu) wynosi 0,02M.

Zlewkę z roztworem „1” umieścić na kartce papieru, przygotować się do pomiaru czasu. W innej zlewce przygotować odpowiednią objętość (według tabeli) 0,02M roztworu kwasu jodowego(V). Wlać szybko roztwór kwasu jodowego(V) do zlewki „1” i rozpocząć pomiar czasu do chwili pojawienia się niebieskiego zabarwienia. Zawartość zlewki cały czas mieszać bagietką. Postępowanie powtórzyć dla pozostałych roztworów od „2” do „5”. Wyniki umieścić w tabeli.

roztwór	$v(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ [cm^3]	$v(\text{H}_2\text{O})$ [cm^3]	$v(\text{HIO}_3)$ [cm^3]	$c(\text{HIO}_3)$ [mol/dm^3]	czas reakcji [s]	Średnia szybkość reakcji $v=1/t$ [s^{-1}]
1	6,0	7,0	7,0			
2	6,0	8,0	6,0			
3	6,0	9,0	5,0			
4	6,0	10,0	4,0			
5	6,0	11,0	3,0			

Analiza doświadczenia i wnioski

- Sporządzić wykres zależności szybkości reakcji od stężenia jonów jodanowych(V). Wzdłuż zaznaczonych punktów pomiarowych poprowadzić prostą tak, aby odchylenie od niej wszystkich punktów było jak najmniejsze (patrz przykładowy wykres poniżej);
- Z wykresu wyznaczyć średnią wartość stałej szybkości reakcji (k);
- Zapisać równania zachodzących reakcji (zapis jonowy).

Informacje dodatkowe: Proces utleniania jonów siarczanowych(IV) przez jony jodanowe(V) przebiega w dwóch etapach:

Etap I: jony siarczanowe(IV) są utleniane do siarczanowych(VI) przez jony jodanowe(V), które redukują się do jonów jodkowych. Reakcja ta przebiega powoli.

Etap II: w środowisku kwaśnym, jony jodkowe są utleniane do wolnego jodu przez jony jodanowe(V) które redukują się także do wolnego jodu. Reakcja ta zachodzi bardzo szybko, a o jej przebiegu świadczy zmiana barwy wywołana powstającym jodem (barwę można dodatkowo wzmocnić przez dodanie roztworu skrobi z którą jod daje kompleks molekularny skrobia- I_2 o bardzo intensywnym, niebieskim zabarwieniu).

Ponieważ jony siarczanowe(IV) są w środowisku kwaśnym silniejszym reduktorem od jonów jodkowych więc reakcja etapu II nie zachodzi tak długo, jak długo



w roztworze są jeszcze jony siarczanowe(IV). W momencie całkowitego zużycia jonów siarczanowych(IV) reakcja etapu II zaczyna biec bardzo szybko, w wyniku czego roztwór w jednej chwili zmienia zabarwienie. Ta efektowna reakcja nosi nazwę *chemicznego zegara*, który można „nastawić” na określoną długość mierzonego czasu poprzez dobranie odpowiednich stężeń reagentów, tak jak to wynika z równania (5.8). Jeżeli doświadczenie będzie przeprowadzane przy ustalonym stężeniu jonów siarczanowych(IV) to szybkość ich utleniania będzie zależeć od stężenia utleniacza czyli jonów jodanowych(V) $v = k[\text{IO}_3^-]$. Jeżeli przygotuje się kilka roztworów, w których zawartość jonów siarczanowych(IV) będzie taka sama, to zmieniając stężenie jonów jodanowych(V) można zaobserwować różne czasy pojawienia się niebieskiego zabarwienia, co świadczy o różnych szybkościach reakcji (czas trwania reakcji jest odwrotnie proporcjonalny do średniej szybkości reakcji). Konstruując wykres zależności średniej szybkości reakcji v (odwrotność czasu koniecznego do pojawienia się barwy) od stężenia jonów jodanowych(V), można wyznaczyć stałą szybkości k z nachylenia otrzymanej prostej.

Doświadczenie 5.4.8. Reakcje oscylacyjne. badanie układu: kwas malonowy (kwas cytrynowy)- KBrO_3 - H_2SO_4 - MnSO_4 .

Materiały i odczynniki: 0,2M roztwór bromianu(V) potasu (KBrO_3); 6,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 0,5M roztwór kwasu malonowego ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) (0,5M roztwór kwasu cytrynowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)); 1,0M roztwór manganianu(VII) potasu (MnSO_4).

Wykonanie: Do zlewki o pojemności 250 cm^3 wlać 30 cm^3 kwasu malonowego, 10 cm^3 MnSO_4 , 20 cm^3 H_2SO_4 i 25 cm^3 KBrO_3 , oraz do zlewki dodać wody do całkowitej objętości 100 cm^3 . Następnie ok. 1/3 zawartości zlewki przelać na szalkę Petriego

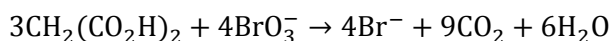
a zawartość zlewki wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać zjawiska zachodzące w zlewce i na szalce.

Informacje dodatkowe: W przypadku przeprowadzania doświadczenia z kwasem cytrynowym należy wziąć następujące ilości poszczególnych składników: kwas cytrynowy - 20 cm^3 , MnSO_4 - 10 cm^3 , H_2SO_4 - 25 cm^3 i KBrO_3 - 25 cm^3 .

Zachodzący proces przebiega według złożonego mechanizmu, który można przybliżyć reakcją sumaryczną:

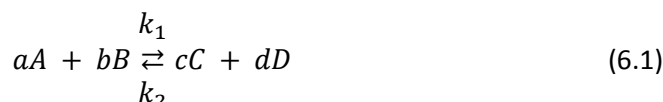




6. Równowaga chemiczna.

6.1. Wprowadzenie.

Większość reakcji chemicznych należy, teoretycznie, do odwracalnych. Oznacza to, że jeżeli zapewni się układowi odpowiednie warunki, to z produktów reakcji ponownie powstaną substraty. W dużej części przypadków do przebiegu danej reakcji konieczne są zupełnie inne warunki niż dla reakcji odwrotnej. W praktyce oznacza to, że w warunkach przebiegu tej reakcji postęp reakcji odwrotnej jest nie możliwy. Reakcje takie nazywa się praktyczne nieodwracalnymi ($2Al + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Al_2O_3$). Nieodwracalne są reakcje, w których jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji, przez co powoduje całkowite przereagowanie substratów ($CaCO_{3(s)} \rightarrow Ca_{(s)} + CO_{2(g)}$). Praktycznie do końca przebiegają również reakcje, w których jeden z produktów dysocjuje w niewielkim stopniu ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) oraz reakcje, w których produkt wydziela się z układu reagującego w postaci osadu ($Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$) Reakcję nazywamy odwracalną (równowagową), jeśli w jej wyniku ustala się stan równowagi, w którym współistnieją produkty i substraty, co w zapisie równania zaznaczamy używając dwóch, przeciwnie skierowanych strzałek:



W takim przypadku można powiedzieć, że na sumaryczną reakcję składają się dwie reakcje biegnące w przeciwnych kierunkach. Szybkość reakcji przebiegającej w układzie homogenicznym, a zapoczątkowanej przez zmieszanie substratów A i B, opisuje równanie:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (6.2)$$

gdzie: v_1 - szybkość reagowania substancji A i B, k_1 - stała szybkości reakcji, c_A , c_B - stężenia molowe substancji A i B, a, b – rząd reakcji względem odpowiednich reagentów A i B.

Szybkość ta maleje w miarę zużywania się substratów. Powstawanie produktów z kolei powoduje wzrost szybkości reakcji odwrotnej, wyrażonej równaniem:

$$v_2 = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d \quad (6.3)$$

gdzie: v_2 – szybkość reagowania substancji C i D, k_2 – stała szybkości reakcji, c_C , c_D , – stężenia molowe substancji C i D, c, d - rząd reakcji względem odpowiednich reagentów C i D.

W momencie, gdy szybkości obu reakcji zrównują się ($v_1 = v_2$), układ osiąga **stan równowagi chemicznej**, który ma charakter dynamiczny. Oznacza to, że mimo iż w stanie równowagi stężenia reagentów są stałe, to obie reakcje biegną z jednakowymi szybkościami:



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (6.4)$$

gdzie: c_A, c_B i c_C, c_D - stężenia molowe w stanie równowagi ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$).

Jeśli wprowadzić, że: $[i] \equiv \frac{c_i}{c^0}$, gdzie $[i]$ oznacza względne stężenie molowe danego reagenta, a c^0 - standardowe stężenie molowe reagentów $\equiv 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, wówczas wyrażenie opisujące prawo działania mas przyjmie postać:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (6.5)$$

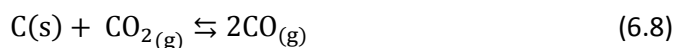
Wielkość K nazywa się **stałą równowagi chemicznej**. Jest bezwymiarowa i dla danej reakcji chemicznej zależy wyłącznie od temperatury, nie zależy natomiast od stężeń reagentów. Im wyższa wartość stałej równowagi, tym bardziej równowaga jest przesunięta w stronę powstawania produktów i odwrotnie. Podając wartość stałej równowagi dla reakcji, należy zawsze zaznaczyć, jakiej reakcji (dla jakiego zapisu reakcji) ta stała dotyczy. Stała równowagi, w której ilości reagentów wyrażone są jako ich równowagowe stężenia molowe nazywana jest **stężeniową stałą równowagi**. Poza stężeniową stałą równowagi, stosowana jest również stała wyrażona przez ułamki molowe substancji reagujących (K_x), która ma postać:

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (6.6)$$

Dla reagentów w fazie gazowej, wykorzystując zależność pomiędzy ułamkiem molowym reagenta a ciśnieniem parcjalnym reagenta ($p_i = x_i \cdot p_{\text{całk}}$) otrzymamy **ciśnieniową stałą równowagi** (K_p):

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p^0}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \left(\frac{1}{p^0}\right)^{\Sigma \nu} \quad \text{gdzie } \Sigma \nu = c + d - a - b \quad (6.7)$$

Symbol p^0 oznacza ciśnienie standardowe, za które przyjmuje się ciśnienie równe $1,01325 \times 10^5$ Pa (1 atm). Jeżeli w reakcji biorą udział substancje stałe (są jej substratami lub produktami) i występują w postaci czystej (to jest jako indywidualia chemiczne), to do wyrażenia na prawo działania mas substancji tych nie wprowadzamy, ponieważ ich stężenia molowe są stałe, aktywności lub ułamki molowe są równe jedności. Dla reakcji:



wyrażenie opisujące stałą równowagi ma postać:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)} \quad (6.9)$$

Miarą zaawansowania reakcji chemicznej jest stopień przereagowania. Może on być różny dla poszczególnych substratów:



$$\alpha_i = \frac{n_i^*}{n_i^0} = \frac{n_i^0 - n_i^k}{n_i^0} \quad (6.10)$$

gdzie: n_i^* - liczność i-tego substratu, która przereagowała, n_i^0 - początkowa liczność i-tego substratu, n_i^k – pozostała liczność i-tego substratu.

Na położenie równowagi układu będącego w stanie równowagi chemicznej można wpływać poprzez wymuszoną zmianę jednego z jej parametrów (temperatury, stężeń reagentów oraz ciśnienia). Obrazowo ilustruje to tak zwana **reguła przekory** (reguła Le Chateliera i Browna). Reguła ta głosi, że jeśli stan równowagi układu zostanie zakłócony działaniem czynnika zewnętrznego, to w układzie tym rozpocznie się przemiana zmierzająca do zminimalizowania skutków działania tego czynnika i osiągnięcia nowego stanu równowagi.

Wpływ różnych czynników na położenie stanu równowagi.

W praktyce często można spotkać się z sytuacją, w której należy zmienić położenie stanu równowagi reakcji w celu osiągnięcia, na przykład, możliwie wysokiej wydajności reakcji, czyli wysokiego stopnia przereagowania substratów. Aby to osiągnąć trzeba wiedzieć, jakie czynniki wpływają na położenie stanu równowagi. W tym miejscu należy również przypomnieć, że obecność katalizatora w układzie reakcyjnym powoduje zwiększenie szybkości reakcji, nie wpływa natomiast na położenie stanu równowagi. Katalizator nie występuje w równaniu stechiometrycznym reakcji, nie wpływa więc na wartość prawej strony równania definiującego stałą równowagi. Nie zmienia też wartości samej stałej, ponieważ w jednakowym stopniu przyspiesza przebieg reakcji w obu kierunkach. W obecności katalizatora stan równowagi ustala się więc szybciej, ale jego położenie jest takie samo jak w reakcji prowadzonej bez użycia katalizatora.

Wpływ temperatury na równowagę reakcji chemicznych

Zmiana temperatury reakcji powoduje nie tylko zmianę jej szybkości, ale jako jedyny z parametrów stanu układu, zmienia również wartość stałej równowagi reakcji. Kierunek tej zmiany zależy od znaku efektu cieplnego reakcji. Jeżeli ciepło w czasie reakcji wydzielą się (reakcja jest egzotermiczna), wzrost temperatury przesuną równowagę w stronę tworzenia substratów („w lewo”) i powoduje zmniejszenie stałej równowagi. Jeżeli natomiast ciepło w czasie reakcji jest pobierane (reakcja endotermiczna), wówczas podwyższenie temperatury przesunie równowagę się w kierunku tworzenia produktów („w prawo”), a wartość stałej równowagi zwiększy się.

Wpływ ciśnienia na stan równowagi

Drugim czynnikiem wpływającym na położenie stanu równowagi reakcji jest ciśnienie. Wpływ tego parametru jest istotny tylko w procesie przebiegającym z udziałem fazy gazowej, w której całkowita liczba gazowych cząsteczek wszystkich reagentów ulega zmianie podczas jego biegu. Ciśnienie nie ma wpływu na przebieg reakcji w fazie stałej i ciekłej. Oznaczając przez Δn różnicę liczności gazowych produktów i substratów występujących w równaniu reakcji można rozróżnić trzy przypadki

$\Delta n < 0$ – sumaryczna liczność składników gazowych zmniejsza się podczas reakcji.

Reguła przekory mówi, że podwyższenie ciśnienia w układzie, w którym ustaliła się równowaga (na przykład reakcji syntezy trójtlenku siarki: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$), wywoła odpowiedź tegoż układu polegającą na obniżeniu ciśnienia. W stałej objętości



można to osiągnąć tylko poprzez zmniejszenie łącznej liczby moli reagentów w układzie, co dla przykładowej reakcji oznacza przesunięcie stanu równowagi „w prawo”, czyli w kierunku tworzenia produktów.

$\Delta n = 0$ – sumaryczna liczność składników gazowych nie ulega zmianie w wyniku reakcji.

Przykładem takiej reakcji może być redukcja dwutlenku węgla wodorem: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Tutaj zwiększenie ciśnienia nie powoduje żadnej zmiany stanu równowagi tej reakcji. Innymi słowy dla reakcji przebiegających bez zmiany liczności reagentów, ciśnienie nie wywiera wpływu na położenie stanu równowagi.

$\Delta n > 0$ – w wyniku reakcji liczba gazowych cząsteczek zwiększa się.

Podwyższenie ciśnienia w układzie, w którym ustaliła się równowaga reakcji (na przykład dysocjacji termicznej wody: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), spowoduje przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia substratów. Oznacza to, że wzrost ciśnienia powoduje powtórne przereagowanie części produktów z odtworzeniem substratu, który zajmuje mniejszą objętość.

Wpływ stężeń reagentów na stan równowagi chemicznej

Analizując wpływ stężenia reagentów na położenie stanu równowagi, dla przykładu podanej wcześniej reakcji syntezy trójtlenku siarki: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, należy zaznaczyć, iż zmian tych dokonuje się w taki sposób, aby nie zmienić temperatury i ciśnienia całkowitego układu. Zwiększenie stężenia jednego z substratów, na przykład tlenu, spowoduje, zgodnie z regułą przekory, iż układ będzie dążył do obniżenia stężenia tlenu (czynnika zakłócającego). Jediną możliwością w tym przypadku jest przereagowanie pewnej ilości SO_2 z tlenem i utworzenie odpowiedniej ilości SO_3 . Do tego samego wniosku można dojść analizując wyrażenie opisujące stałą równowagi reakcji. Analogicznie będzie wpływać na położenie stanu równowagi, zwiększenie stężenia drugiego substratu, czyli dwutlenku siarki (SO_2). Zwiększenie stężenia produktu reakcji, czyli trójtlenku siarki (SO_3), układ będzie kompensował rozkładem pewnej ilości SO_3 , poprzez co zwiększą się stężenia substratów reakcji, czyli O_2 i SO_2 .

6.2. Literatura.

- [1] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN 2001.
- [2] *Podstawy chemii, Ćwiczenia laboratoryjne*, pod red. K. Skudlarskiego, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
- [3] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.

6.3. Pytania kontrolne.

1. Kiedy układ osiąga stan równowagi chemicznej?
2. Omówić dynamiczny charakter stanu równowagi reakcji chemicznej.
3. O czym mówi prawo działania mas?
4. Podaj definicję stałej równowagi reakcji chemicznej.
5. Od czego zależy wartość stałej równowagi reakcji?
6. Czym się różni ciśnieniowa stała równowagi od stałej stężeniowej?



7. Napisz wyrażenia na odpowiednią stałą równowagi dla reakcji z części doświadczalnej (rozdział 6.4)
8. Zdefiniuj stopień przereagowania.
9. Sformułuj regułę przekory.
10. Jak wpływa obniżenie temperatury na położenie stanu równowagi reakcji egzotermicznej i endotermicznej?
11. Czy ciśnienie wpływa na położenie stanu równowagi wszystkich reakcji?
12. Podaj przykłady reakcji, na które nie wpływa zmiana ciśnienia.
13. W jakim kierunku przesunie się położenie stanu równowagi reakcji:
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + \text{Q}$$
 - a) po zwiększeniu ciśnienia wywieranego na reagujący układ,
 - b) po zwiększeniu objętości naczynia,
 - c) po podwyższeniu temperatury.
14. Wskazać, jaki wpływ na ilość H_2 w układzie opisanym reakcją:
$$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO} \quad (\Delta H > 0),$$
 będzie miało:
 - a) dodanie CO_2 ,
 - b) wzrost temperatury,
 - c) zmniejszenie objętości naczynia.
15. W reakcji: $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, w temperaturze 720 K ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników w stanie równowagi wynoszą $p(\text{HI})=400$ Pa, $p(\text{H}_2)=750$ Pa, $p(\text{I}_2)=4,3$ Pa. Oblicz stałą równowagi K_p dla tej reakcji.
16. Stała równowagi K_p reakcji: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$, w temperaturze 800 K wynosi 4,00. Obliczyć równowagowe ciśnienie H_2 w zbiorniku, jeżeli ciśnienia CO , H_2O i CO_2 wynoszą odpowiednio: 100 kPa, 1 MPa i 200 kPa.
17. W reaktorze w temperaturze 800 K znajduje się mieszanina gazów NO_2 , NO i O_2 . W stanie równowagi stężenia tych gazów wynoszą odpowiednio: 24,0 mol/dm³, 25,0 mol/dm³ i 30,0 mol/dm³. Obliczyć wartość K_c reakcji: a) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ b) $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ c) $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

6.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 6.4.1. Wpływ temperatury na stan równowagi reakcji dimeryzacji ditlenku azotu (NO_2).

Materiały i odczynniki: ampuła zawierająca ditlenek azotu; mieszanina wody i lodu.

Wykonanie: Zamknięty zbiorniczek zawierający homogeniczny roztwór gazowy NO_2 i N_2O_4 umieścić w zlewce z gorącą wodą (zbiorniczek utrzymywać w zlewce do jego równomiernego ogrzania się). Następnie zbiorniczek z gazem umieścić w łaźni lodowej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować zmianę intensywności barwy gazu podczas ogrzewania i ochładzania ampuły z gazem;*
- *Wiedząc że, stan równowagi reakcji dimeryzacji opisuje równanie $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ oraz że tlenek azotu(IV) jest brunatny a jego dimer bezbarwny ustalić, w którą stronę przesuną się równowaga tej reakcji podczas podwyższania, a w którą podczas obniżania temperatury;*



- *Określić czy badana reakcja jest procesem egzotermicznym czy endotermicznym.*

Doświadczenie 6.4.2. Wpływ stężenia jonów wodorowych na stan równowagi reakcji przemiany anionu chromianowego(VI) w anion dichromianowy(VI).

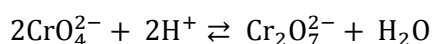
Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4); 2,0M roztwór kwasu octowego (CH_3COOH); 2,0M roztwór wodorotlenku sodu ($NaOH$).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 10 kropli 0,5M K_2CrO_4 , a następnie dodawać kroplami 2,0M CH_3COOH aż do zaobserwowania wyraźnej zmiany barwy roztworu. Do otrzymanego roztworu dodawać kroplami 2,0M roztwór $NaOH$ do ponownej zmiany zabarwienia roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Dlaczego po dodaniu kwasu octowego, zmieniła się barwa roztworu? Napisać jonowo równanie zachodzącej reakcji;*
- *Dlaczego po dodaniu wodorotlenku sodowego, roztwór ma barwę roztworu wyjściowego?*
- *Napisać jonowo równanie zachodzącej reakcji.*

Informacje dodatkowe: Stan równowagi reakcji przemiany anionu chromianowego(VI) (barwy żółtej) w anion dichromianowy(VI) (barwy pomarańczowej) opisuje równanie:



Doświadczenie 6.4.3. Stan równowagi wodnego roztworu soli miedzi.

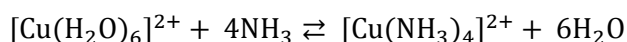
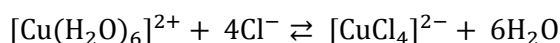
Materiały i odczynniki: stały chlorek miedzi(II) ($CuCl_2$); stężony roztwór kwasu solnego (HCl); stężony wodny roztwór amoniaku ($NH_3 \cdot H_2O$).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić $\frac{1}{4}$ szpachelki porcelanowej $CuCl_2$ i dodać 3 cm^3 wody. Zawartość probówki dokładnie wymieszać (aż do całkowitego rozpuszczenia soli). Otrzymany roztwór podzielić na trzy równe części. Probówkę pierwszą pozostawić do porównania. Do drugiej probówki dodać 10 kropli stężonego HCl , a do probówki trzeciej 10 kropli stężonego roztworu $NH_3 \cdot H_2O$.

Analiza doświadczenia i wnioski

- *Zanotować barwy roztworu wyjściowego i roztworów w probówkach drugiej i trzeciej;*
- *na podstawie barwy roztworów określić jakie kompleksy dominują w każdej z probówek?*

Informacje dodatkowe: W reakcji akwakompleksów miedzi(II) ($[Cu(H_2O)_6]^{2+}$), z jonami Cl^- i cząsteczkami NH_3 ustalają się równowagi, które ogólnie opisują reakcje:



Położenie stanu równowagi łatwo określić na podstawie barwy roztworu. Jony $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ powodują jasnoniebieskie zabarwienie roztworu. Jony $[CuCl_4]^{2-}$ i $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ barwią roztwór odpowiednio na kolor żółty i granatowy.



Doświadczenie 6.4.4. Wpływ temperatury i stężenia jonów chlorkowych na stan równowagi w roztworze wodnym chlorku kobaltu(II).

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku kobaltu(II) (CoCl_2); nasycony roztwór chlorku magnezu(II) (MgCl_2); 0,1M roztwór azotanu(V) srebra(I) (AgNO_3); stężony roztwór kwasu solnego (HCl).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 3 cm^3 nasyconego roztworu MgCl_2 (otrzymanego poprzez ochłodzenie roztworu uzyskanego w wyższej temperaturze i wykrystalizowanie nadmiaru soli), a następnie dodać 2-3 krople 0,5M CoCl_2 . Otrzymany roztwór podzielić na trzy równe części.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zanotować barwy roztworów wyjściowych i roztworu po zmieszaniu;
- Dlaczego po dodaniu do bezbarwnego, nasyconego roztworu MgCl_2 różowego roztworu CoCl_2 otrzymano niebieski roztwór?

Do pierwszej porcji przygotowanego wcześniej roztworu dodać kilka kropli H_2O , aż do uzyskania lekko różowego zabarwienia, a następnie kilka kropli (około 10) stężonego HCl .

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zanotować zmiany barwy roztworu;
- Jak zmieniały się (po dodaniu H_2O i stężonego HCl) i dlaczego barwy roztworu w probówce zawierającej drugą porcję roztworu wyjściowego?

Do drugiej porcji przygotowanego na początku doświadczenia roztworu dodać kilka kropli wody destylowanej i ogrzać probówkę w łaźni wodnej. Następnie ochłodzić probówkę pod bieżącą wodą lub zanurzając w mieszaninie wody i lodu.

Analiza doświadczenia i wnioski

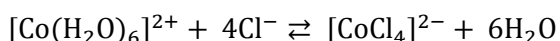
- Zaobserwować barwę roztworu przed ogrzaniem, po ogrzaniu i po ostudzeniu.;
- Czy reakcje przemiany akwakompleksu kobaltu(II) w kompleks chlorkowy są egzo- czy endotermiczne?

Do trzeciej porcji roztworu przygotowanego na początku doświadczenia dodawać po kropli 0,1M AgNO_3 , aż do zmiany zabarwienia roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zaobserwować barwę roztworu po opadnięciu osadu;
- Jak dodanie roztworu AgNO_3 wpłynęło na położenie stanu równowagi reakcji przemiany akwakompleksu kobaltu(II) w kompleks chlorkowy?
- Napisać równanie reakcji strącania osadu w probówce.

Informacje dodatkowe: W roztworze wodnym jony Co^{2+} występują w postaci jonów heksaakwakobaltu(II) - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, powodujących jego różowe zabarwienie roztworu. Wprowadzając jony chlorkowe otrzymuje się, poprzez reakcje pośrednie dające kompleksy mieszane, jony tetrachlorokobaltanowe(II) - $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ barwiące roztwór na niebiesko.





Doświadczenie 6.4.5. Wpływ rozpuszczalnika na stan równowagi.

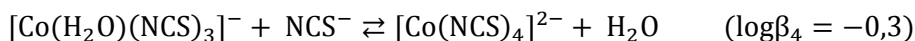
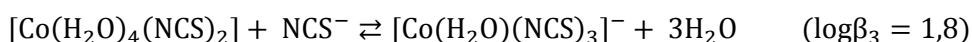
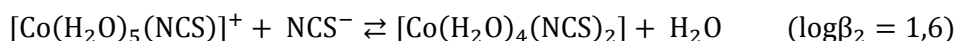
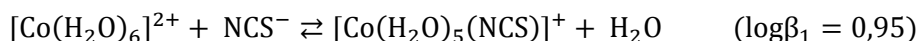
Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku kobaltu(II) (CoCl_2); 3,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 1,0M roztwór tiocyjanianu potasu (KNCS); alkohol izoamylowy ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$).

Wykonanie: Do próbki wprowadzić 5 kropli 0,5M roztworu CoCl_2 5 kropli H_2SO_4 oraz 5 cm^3 wody. Następnie dodać 4 cm^3 1,0M roztworu KNCS. Zawartość próbki dokładnie wymieszać. Roztwór podzielić na dwie równe części. Jedną próbkę zostawić do porównania. Do drugiej dodać 3 cm^3 alkoholu izoamylowego. Zawartość drugiej próbki dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zanotować barwy roztworów w próbkach;
- W drugiej próbce wskazać barwy roztworu wodnego i warstwy organicznej;
- Wskazać formy kompleksowe kobaltu(II), które dominują w obu warstwach.

Informacje dodatkowe: Powstawanie - barwiącego roztworu na niebiesko - anionu kompleksowego $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ z barwiącego roztworu na różowo heksaakwakompleksu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ można przedstawić następującymi reakcjami:



To obecność dwóch ostatnich typów kompleksów decyduje o zmianie zabarwienia roztworu z różowej na niebieską. Ponieważ badane kompleksy charakteryzują się niską trwałością (wartości $\log\beta$) dla przeprowadzenia jonu heksaakwakobaltu(II) w tetratiocyjanianokobaltan(II) potrzebny jest duży nadmiar jonów tiocyjanianowych (NCS^-). Jednakże przeprowadzenie powyższych reakcji jest również możliwe bez nadmiaru jonów NCS^- . W środowisku niewodnym (np. metanol, aceton,) następuje silna dehydratacja kompleksu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Rozpuszczalniki te, same nie tworząc trwałych kompleksów z jonem $\text{Co}(\text{II})$ ułatwiają wprowadzenie jonów tiocyjanianowych do sfery koordynacyjnej jonów kobaltu(II). Na przykład dla składu 50% acetonu i 50% wody $\log\beta_4 = 5,38$.

Doświadczenie 6.4.6. Równowagi kwasowo-zasadowe. Stan równowagi reakcji dysocjacji $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Materiały i odczynniki: 2,0M wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); stały chlorek amonu (NH_4Cl); roztwór fenoloftaleiny.

Wykonanie: Do dwóch próbek wprowadzić 20 kropli 2,0M roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Do obu próbek dodać 2-3 krople roztworu fenoloftaleiny. Probówki dokładnie wymieszać. Następnie do jednej z próbek dodać 1/2 szpatułki porcelanowej stałego NH_4Cl i zawartość próbki dokładnie wymieszać, aż do całkowitego rozpuszczenia chlorku amonu.



Analiza doświadczenia i wnioski

- Porównać barwy roztworów w obu probówkach;
- Podać powód różnicy w barwach roztworów w obu probówkach.

Informacje dodatkowe: Fenoloftaleina barwi roztwory zasadowe (pH>8 na malinowo). Przy pH<8 fenoloftaleina pozostaje bezbarwna.

Dysocjację cząsteczki $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ przedstawia reakcja: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Doświadczenie 6.4.7. Redukcja jodu za pomocą arsenianu(III) sodu.

Materiały i odczynniki: 0,05M roztwór jodku potasu (I_2 w KI lub KI_3); 5,0% roztwór skrobi; 0,5M roztwór arsenianu(III) sodu (NaAsO_2); 6,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH).

Wykonanie: Do próbki wlać 5 kropli roztworu jodu w KI oraz 2 cm^3 wody destylowanej. Dodać 1 kroplę 5% roztworu skrobi oraz 2 krople 0,5M roztworu NaAsO_2 .

Analiza doświadczenia i wnioski:

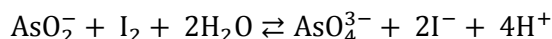
- Zaobserwować zmianę barwy roztworu;
- Dlaczego dodanie jonów arsenianowych(III) spowodowało odbarwienie roztworu jodu?

Następnie do próbki dodawać kroplami 6,0M roztwór HCl, aż do powtórnego zabarwienia zawartości próbki. Do zabarwionego roztworu dodawać kroplami (około 6 kropli) 2,0M roztwór NaOH do ponownego odbarwienia roztworu w próbce.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zaobserwować zmianę barwy roztworu;
- W którą stronę i dlaczego przesunięto stan równowagi reakcji dodając kwasu solnego (jaki był tego objaw)?
- W jaki sposób na stan równowagi rozpatrywanej reakcji wpłynęło dodanie wodorotlenku sodu?

Informacje dodatkowe: Równowagę reakcji redukcji jodu jonami arsenianowymi(III) opisuje następujące równanie:



Jod cząsteczkowy adsorbuje się na skrobi i barwi ją na silnie niebieski kolor.

Doświadczenie 6.4.8. Badanie wpływu stężenia reagentów na położenie stanu równowagi układu chlorek ołowiu(II) - siarczek ołowiu(II).

Uwagi: Doświadczenie wykonać pod wyciągiem ! Zawartość probówek po wykonaniu doświadczenia wlać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór azotanu(V) ołowiu(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$); 2,0M roztwór siarczku sodu (Na_2S); 2,0M roztwór chlorku sodu (NaCl); 6,0M roztwór kwasu solnego (HCl).

Wykonanie: Do trzech probówek wlać po 1 cm^3 0,5M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Do pierwszej dodać 1 cm^3 2,0M NaCl, do drugiej dodać 5 kropli (nie więcej !) 2,0M Na_2S , a do trzeciej 1 cm^3 2,0M NaCl oraz kroplami roztwór Na_2S (do pierwszej zmiany barwy). Po

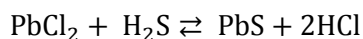


uzyskaniu zmiany barwy osadu dodać $1,5 \text{ cm}^3$ $6,0 \text{ M}$ HCl. Dodawanie roztworów Na_2S i HCl można powtórzyć kilkakrotnie.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować postać i barwę wytrąconych osadów;*
- *Obserwować zmianę barwy osadu;*
- *Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania do roztworu zawierającego jony Pb(II) chlorku sodu;*
- *Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania do roztworu zawierającego jony Pb(II) siarczku sodu;*
- *Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania roztworu Na_2S do próbki z osadem chlorku ołowiu(II);*
- *Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania roztworu HCl do próbki z osadem siarczku ołowiu(II);*
- *Jak wpływa zmiana stężenia jonów S^{2-} i Cl^- w roztworze na przekształcanie się osadu chlorku ołowiu(II) w osad siarczku ołowiu(II) i odwrotnie?*

Informacje dodatkowe: Jony chlorkowe wytrącają z roztworów zawierających kationy Pb(II) biały osad chlorku ołowiu(II), natomiast jony siarczkowe reagując z kationami Pb(II) tworząc czarny osad siarczku ołowiu(II). Stan równowagi pomiędzy PbCl_2 i PbS w obecności jonów siarczkowych i chlorkowych opisuje reakcja:





7. Równowagi w wodnych roztworach elektrolitów.

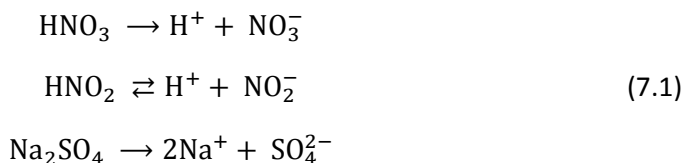
7.1. Wprowadzenie.

7.1.1. Równowagi w roztworach słabych kwasów i zasad, dysocjacja wody.

Elektrolitami są substancje o budowie jonowej oraz cząsteczki o wiązaniach kowalencyjnych spolaryzowanych. Mechanizm dysocjacji cząsteczek o budowie jonowej (większość soli, wodorotlenki litowców i berylowców) polega na uwalnianiu jonów z sieci krystalicznej pod wpływem cząsteczek rozpuszczalnika. W roztworach wodnych substancje o budowie jonowej są całkowicie zdysocjowane na jony. W związkach o wiązaniach kowalencyjnych pod wpływem polarnego rozpuszczalnika następuje wzrost polaryzacji wiązania, a następnie rozrywanie cząsteczki i tworzenie się oddzielnych jonów. W roztworach tej grupy związków ustala się określona równowaga pomiędzy jonami a cząsteczkami, które nie uległy dysocjacji. Substancje mające silnie spolaryzowane wiązania ulegają dysocjacji prawie całkowicie (np. HCl, HNO₃), natomiast te, które mają wiązania słabo spolaryzowane (np. H₂S, HCN) ulegają rozpadowi na jony tylko częściowo. Powstałe jony są zawsze otoczone dookoła cząsteczkami rozpuszczalnika, czyli ulegają solwatacji. Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda proces ten nazywany jest hydratacją. W roztworach wodnych jony metali występują w postaci akwakompleksów [M(H₂O)_n]^{q+} (jon wodorowy z cząsteczkami wody tworzy jon oksoniowy - H₃O⁺). W równaniach chemicznych najczęściej zapisywane są jednak uproszczone formy jonów M^{q+} (lub M^{q+}_(aq)) oraz H⁺.

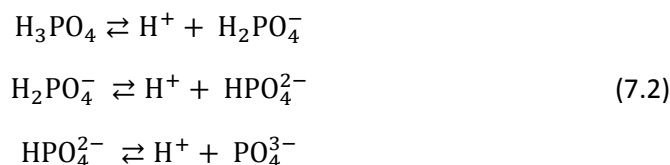
Obecność jonów, cząsteczek naładowanych elektrycznie, powoduje, że roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny. Roztwory wodne elektrolitów to głównie roztwory kwasów, zasad i soli.

Równania dysocjacji elektrolitycznej można przedstawić następująco:



Strzałki skierowane w przeciwnych kierunkach oznaczają częściową dysocjację elektrolitu słabego lub średniej mocy, natomiast strzałka skierowana w prawo oznacza całkowitą dysocjację elektrolitu mocnego. Każdy rodzaj jonów obecnych w roztworze wykazuje swoje charakterystyczne reakcje, niezależnie od tego, jakie jony przeciwnego znaku znajdują się w roztworze.

Kwasy wieloprotonowe i zasady wielowodorotlenowe dysocjują stopniowo. Dla przykładu dysocjacja kwasu fosforowego(V) zachodzi zgodnie z równaniami:





Dysocjacja elektrolityczna

Na właściwości jonów i cząsteczek w roztworze wodnym mają wpływ m.in. temperatura, obecność innych cząsteczek i jonów, ich ładunki i stężenia. W skutek wzajemnego przyciągania się różnoimiennych jonów, hydratacji oraz tworzenia się par jonowych elektrolit zachowuje się tak jakby jego stężenie było mniejsze od rzeczywistego. To zmniejszone, efektywne stężenie jonów elektrolitu określa się jako aktywność (a_i).

Między aktywnością danego jonu (a_i) a jego stężeniem (c_i) istnieje następująca zależność:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (7.3)$$

gdzie γ_i to współczynnik aktywności danego jonu.

Wartości γ_i (są one przeważnie mniejsze od jednośc, a w bardzo rozcieńczonych roztworach równe jednośc) zależą od stężeń wszystkich jonów obecnych w roztworze oraz ich ładunków, czyli od tzw. siły (mocy) jonowej roztworu definiowanej zależnoścą:

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j^2 \quad (7.4)$$

gdzie: c_i – stężenie molowe jonu ($\frac{mol}{dm^3}$), z_i - ładunek jonu.

Współczynnik aktywności danego jonu można obliczyć z równania Debye'a-Hückela:

$$\log \gamma_j = - \frac{Az_j^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}; \text{ gdzie } A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \text{ i } B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (7.5)$$

w którym A i B są parametrami zależnymi od temperatury i względnej przenikalności elektrycznej ϵ rozpuszczalnika, T – temperaturą w skali Kelvina, z_j – ładunkiem jonu j , natomiast a – parametrem, którego wartość dla większośc jonów wynosi około 300 pm.

W roztworach o stałej sile jonowej współczynniki aktywności są stałe.

Dysocjację elektrolityczną charakteryzują dwie wielkości: stała dysocjacji K i stopień dysocjacji α .

Stopień dysocjacji (α) jest to stosunek licznosci tej części elektrolitu, która uległa dysocjacji (n^*) do całkowitej licznosci elektrolitu w roztworze (n):

$$\alpha = \frac{n^*}{n} \text{ lub } \alpha = \frac{c^*}{c} \quad (7.6)$$

gdzie c^* jest stężeniem jonów powstałych w wyniku dysocjacji, a c całkowitym (analitycznym) stężeniem elektrolitu. Wtedy stopień dysocjacji słabego kwasu:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c_a} \quad (7.7)$$

Stopień dysocjacji (α przyjmuje wartości w zakresie $0 < \alpha < 1$) zależy od rodzaju elektrolitu, właściwości rozpuszczalnika, stężenia roztworu, obecności innych elektrolitów (szczególnie zawierających jony wspólne z jonami elektrolitu badanego)



oraz temperatury. Elektrolity w roztworach wodnych mogą ulegać dysocjacji całkowicie ($n^*=n$) lub częściowo ($n^*<n$); można zatem podzielić je na: mocne, średniej mocy i słabe.

Elektrolity mocne są w roztworach wodnych, niezależnie od stężenia, całkowicie zdysocjowane na jony, czyli ich stopień dysocjacji jest praktycznie równy jedności. Należą do nich wszystkie sole, kwas chlorowodorowy, kwas bromowodorowy, kwas azotowy(V), kwas chlorowy(VII), wodorotlenki litowców. Elektrolity, dla których w roztworze wodnym o stężeniu równym $0,1 \text{ mol/dm}^3$ stopień dysocjacji $\alpha \leq 0,03$ nazywamy elektrolitami słabymi. Należą do nich między innymi: kwas azotowy(III), kwas węglowy(IV), kwas cyjanowodorowy, kwas octowy, wodny roztwór amoniaku, wodorotlenki metali ciężkich. Pozostałe elektrolity zaliczane są do elektrolitów średniej mocy. Należą do nich: kwas fluorowodorowy, kwas fosforowy(V), kwas siarkowy(VI).

Dysocjacja elektrolityczna elektrolitów słabych i średniej mocy w wodzie jest reakcją równowagową. W roztworze ustala się równowaga między jonami i cząsteczkami niezdisocjowanymi. Stała dysocjacji K (ogólnie dla reakcji $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$) zgodnie z prawem działania mas wyraża stosunek iloczynu aktywności produktów (aktywności kationu a_{A^+} i anionu a_{B^-}) do aktywności niezdisocjowanego elektrolitu a_{AB} :

$$K = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB} a^0} \quad (7.8)$$

gdzie a^0 to aktywność standardowa równa $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

Dla roztworów o ustalonej sile jonowej stała dysocjacji określana jest przez stosunek iloczynu stężeń produktów dysocjacji do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych w stanie równowagi:

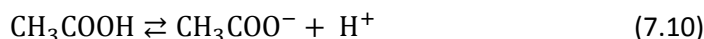
$$K = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB} \cdot c^0} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (7.9)$$

$[A^+]$, $[B^-]$, $[AB]$ – wartości liczbowe stężeń molowych jonów i cząsteczek niezdisocjowanych w stanie równowagi (nawiasy kwadratowe oznaczają stosunek stężenia molowego jonów lub cząsteczek niezdisocjowanych w stanie równowagi do stężenia standardowego np. $[A^+] = \frac{c_{A^+}}{c^0}$, c^0 – stężenie standardowe ($1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)).

Stała dysocjacji, w odróżnieniu od stopnia dysocjacji, nie zależy od stężenia elektrolitu. Zależy wyłącznie od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika i siły jonowej roztworu. Jest wielkością bezwymiarową. Wartość liczbową stałej dysocjacji określa moc elektrolitu. Elektrolity o stałych dysocjacji K rzędu 10^{-2} – 10^{-4} nazywa się potocznie elektrolitami średniej mocy, a charakteryzujące się mniejszymi wartościami – elektrolitami słabymi.

Znajomość wartości stałej dysocjacji jest niezbędna do obliczenia stężenia jonów powstałych w wyniku dysocjacji słabych elektrolitów.

Przykładowo dla roztworu kwasu octowego dysocjującego zgodnie z równaniem reakcji:





wyrażenie na stałą dysocjacji K_a ma postać:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (7.11)$$

Równowagowe stężenia jonów wodorowych i octanowych powstałych w wyniku dysocjacji są sobie równe: $[H^+] = [CH_3COO^-]$, natomiast równowagowe stężenie cząsteczek niezdysoncjowanych wynika z różnicy pomiędzy stężeniem całkowitym (analitycznym) kwasu c_a i stężeniem jonów powstałych w wyniku dysocjacji: $[CH_3COOH] = c_a - [H^+]$. Korzystając z powyższych zależności, wyrażenie na stałą dysocjacji można przedstawić w postaci:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a - [H^+]} \quad (7.12)$$

Dla przypadku $c_a \gg [H^+]$ (różnica co najmniej dwóch rzędów wielkości) powyższy wzór upraszcza się do postaci:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a - [H^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad (7.13)$$

Wykorzystując definicję stopnia dysocjacji ($\alpha = \frac{[H^+]}{c_a}$) wyrażenie na stałą dysocjacji kwasu octowego przyjmie postać:

$$K_a = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7.14)$$

Dla $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 1\%$) otrzymamy:

$$K_a = c_a \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_a}} \quad (7.15)$$

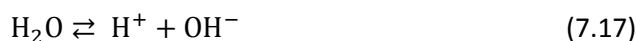
Oznacza to, że stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z jego stężenia analitycznego (prawo rozcieńczeń Ostwalda).

Dysocjacja wody, iloczyn jonowy wody, pH.

Woda należy do elektrolitów bardzo słabych. Dysocjuje według równania:



dla uproszczenia wykorzystuje się zapis:



Stała równowagi reakcji dysocjacji wody ma postać:

$$K = \frac{[H^+][HO^-]}{[H_2O]} \quad (7.18)$$

Ponieważ stężenie $[H_2O]$ w czystej wodzie i w roztworach rozcieńczonych można przyjąć za wielkość stałą ($c_{H_2O} = 55,4 \frac{mol}{dm^3}$), iloczyn



$$K \cdot [H_2O] = K_w = [H^+][OH^-] \quad (7.19)$$

dla ustalonej siły jonowej jest wielkością stałą definiowaną jako **iloczyn jonowy wody**. W celu uniknięcia operowania bardzo małymi liczbami w postaci wykładniczej, zamiast stężenia jonów wodorowych posługujemy się wartościami pH zdefiniowanymi wzorem:

$$pH = -\log[H^+] \quad (7.20)$$

Logarytmując obustronnie zależność $K_w = [H^+][OH^-]$ i korzystając z definicji pH i pOH otrzymuje się wyrażenie na iloczyn jonowy wody w postaci:

$$pK_w = pH + pOH \quad (7.21)$$

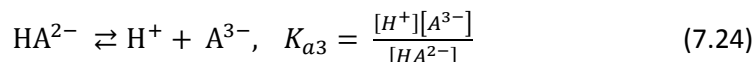
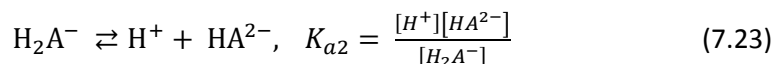
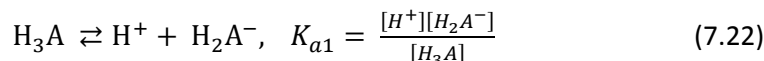
Wartość $pK_w = -\log K_w$ przy sile jonowej $I=0$ w temperaturze 298K $pK_w = 14,00$.

Jeżeli jony H^+ i OH^- powstają wyłącznie z dysocjacji wody to $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7,00}$, czyli $pH = pOH = 7,00$, co oznacza, że roztwór jest obojętny. Wprowadzenie roztworu kwasu, zasady lub soli hydrolizującej powoduje zmianę położenia równowagi reakcji dysocjacji wody przy niezmięnionej wartości iloczynu jonowego wody. Roztwory, w których stężenie jonów wodorowych $[H^+]$ jest większe od stężenia jonów wodorotlenowych są kwaśne ($pH < 7$); w roztworach zasadowych $[OH^-] > [H^+]$ czyli $pH > 7$.

Do najczęściej stosowanych metod określania pH należą metoda potencjometryczna i wskaźnikowa. W metodzie potencjometrycznej wykorzystuje się zależność między potencjałem odpowiednich półogniw (elektrod) a stężeniem kationów wodorowych w roztworze. Do pomiaru pH stosuje się przyrządy zwane pehametrami. Ze wskazań pehametru odczytuje się bezpośrednio wartość pH roztworu. W metodzie wskaźnikowej wykorzystuje się zmiany barwy roztworów wskaźników kwasowo-zasadowych lub papierków wskaźnikowych.

7.1.2. Równowagi w roztworach kwasów wielozasadowych.

W ogólności dysocjacja kwasu trójzasadowego w roztworze wodnym przebiega zgodnie poniższymi reakcjami:

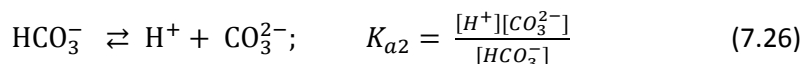
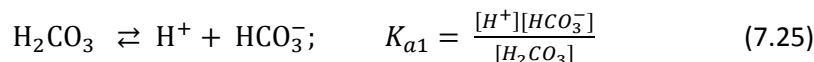


W przypadku kwasów wielozasadowych (wieloprotonowych) i zasad wielowodorotlenowych poszczególne etapy dysocjacji charakteryzują kolejne stałe dysocjacji, przy czym dla większości przypadków $K_1 \gg K_2 \gg K_n$. Duża różnica między wartościami stałych dla kolejnych etapów dysocjacji oznacza, że w roztworze kwasu wielozasadowego dominuje praktycznie pierwszy etap dysocjacji. Wtedy prawdziwe staje się założenie: $[H^+]_1 \gg [H^+]_2 \gg [H^+]_n$ oraz $[H^+] = [H^+]_1$.



Konsekwencją tych rozważań jest stwierdzenie, że stężenie anionu powstającego w drugim etapie dysocjacji, nie zależy od stężenia analitycznego kwasu i równe jest wartości drugiej stałej dysocjacji.

Przykładowo dla kwasu węglowego(IV) dysocjującego dwustopniowo:



gdzie:

$$c_a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}],$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2,$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]_1 - [\text{H}^+]_2.$$

Ostatecznie zatem możemy zapisać:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]_1^2}{c_a - [\text{H}^+]_1} \quad (7.27)$$

$$K_{a2} = \frac{([\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2)[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}^+]_1 - [\text{H}^+]_2} = \frac{[\text{H}^+]_1[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}^+]_1} = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}^+]_2 \quad (7.28)$$

Tabela 7.1. Stałe dysocjacji wybranych elektrolitów. Podane wartości $\text{pK} = -\log K$. (T=298K, I=0)

Elektrolit	Reakcja dysocjacji	pK_1	pK_2	pK_3
HNO_2	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	3,15		
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	3,18		
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$		1,99	
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	2,15	7,18	12,38
HIO_3	$\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$	0,85		
H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	6,35	10,32	
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	6,98	12,6	
CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,79		
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	4,76		

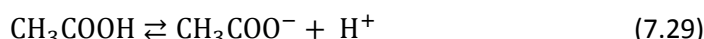
Porównanie wartości $[\text{H}^+]_1$ obliczonej ze wzoru (7.27) oraz wartości $[\text{H}^+]_2$ obliczonej ze wzoru (7.28) pozwoli zweryfikować poczynione założenia. W przypadku kiedy uzyskane wartości są zbliżone należy rozwiązać odpowiedni układ równań w celu uzyskania dokładnego stężenia jonów $[\text{H}^+]$.



7.1.3. Wpływ mocnego kwasu na równowagę dysocjacji słabego kwasu oraz wpływ mocnej zasady na dysocjację słabej zasady.

Jeżeli do roztworu słabego elektrolitu wprowadzi się elektrolit mocny, zawierający wspólne jony ze słabym elektrolitem, to zgodnie z regułą przekory (reguła Le Chateliera i Browna) następuje przesunięcie położenia stanu równowagi reakcji dysocjacji słabego elektrolitu w kierunku cząsteczek niezdisocjowanych.

W roztworze kwasu octowego (CH_3COOH) w obecności kwasu solnego (HCl) zachodzą następujące reakcje dysocjacji:



Reakcja dysocjacji kwasu octowego jest reakcją równowagową opisywaną przez stałą K_a (7.11). Stężenie jonów wodorowych $[H^+]$ w roztworze jest sumarycznym stężeniem jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji słabego i mocnego kwasu:

$$[H^+] = [H^+]_a + [H^+]_{HCl} = [H^+]_a + c_{HCl} \quad (7.31)$$

Stężenie jonów octanowych oraz niezdisocjowanych cząsteczek kwasu octowego są odpowiednio równe: $[CH_3COO^-] = [H^+]_a$ i $c_a - [H^+]_a$. Wyrażenie na stałą dysocjacji kwasu octowego w obecności kwasu solnego ma więc postać:

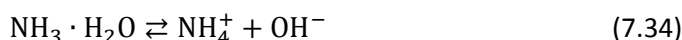
$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{([H^+]_a + c_{HCl})[H^+]_a}{c_a - [H^+]_a} \quad (7.32)$$

Ze wzoru definiującego stałą dysocjacji wynika, że jeśli zwiększy się stężenie jednego z jonów, to dla zachowania stałej wartości całego wyrażenia musi się zmniejszyć stężenie drugiego jonu lub zwiększyć stężenie cząstek niezdisocjowanych. W rzeczywistości zachodzą oba te procesy. Zwiększenie stężenia cząsteczek niezdisocjowanych jest równoznaczne ze zmniejszaniem się stężenia jonów, a więc z cofnięciem dysocjacji.

Gdy c_a i $c_{HCl} \gg [H^+]_a$, wykorzystując definicję stopnia dysocjacji słabego elektrolitu ($\alpha = \frac{[H^+]}{c_a} \Rightarrow [H^+] = \alpha \cdot c_a$) uzyskamy:

$$K_a = \alpha \cdot c_{HCl} \quad (7.33)$$

Rozważając wpływ NaOH (mocnej zasady) na dysocjację cząsteczki $NH_3 \cdot H_2O$ otrzymamy:



$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3 \cdot H_2O]} \quad (7.35)$$





W tym przypadku to stężenie jonów wodorotlenowych $[OH^-]$ w roztworze jest sumarycznym stężeniem jonów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji NaOH i $NH_3 \cdot H_2O$:

$$[OH^-] = [OH^-]_b + [OH^-]_{NaOH} = [OH^-]_b + c_{NaOH} \quad (7.37)$$

Stężenie jonów amonowych oraz niezdisocjowanych cząsteczek $NH_3 \cdot H_2O$ są odpowiednio równe: $[NH_4^+] = [OH^-]_b$ i $c_b - [OH^-]_b$. Wyrażenie na stałą dysocjacji $NH_3 \cdot H_2O$ w obecności wodorotlenku sodu ma więc postać:

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3 \cdot H_2O]} = \frac{([OH^-]_b + c_{NaOH})[OH^-]_b}{c_b - [OH^-]_b} \quad (7.38)$$

Gdy c_b i $c_{NaOH} \gg [OH^-]_b$, oraz pamiętając, że stopień dysocjacji słabego elektrolitu wynosi $\alpha = \frac{[OH^-]}{c_b} \Rightarrow [OH^-] = \alpha \cdot c_b$. Uzyskamy ostatecznie:

$$K_b = \alpha \cdot c_{NaOH} \quad (7.39)$$

7.1.4. Roztwory buforowe.

Mianem **roztworów buforowych** określa się roztwory, których *pH ulega jedynie nieznacznej zmianie pod wpływem dodatku mocnego kwasu lub mocnej zasady*. Jakkolwiek definicję taką trudno uznać za precyzyjną (jak interpretować “nieznaczną zmianę” pH?), to stanowi ona pełną charakterystykę roztworów buforowych. Najczęściej stosowane roztwory buforowe to roztwory: słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą, słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, dwóch soli kwasu wielozasadowego o różnej zawartości atomów wodoru. Poznanie właściwości roztworów buforowych jest istotne zarówno z powodu roli jaką pełnią w organizmach żywych jak również zastosowań praktycznych w wielu dziedzinach chemii. Funkcjonowanie większości enzymów wymaga środowiska o ściśle kontrolowanej wartości pH a odchylenia nawet rzędu 0,10 jednostki pH w stosunku do wartości optymalnej skutkują obniżeniem aktywności katalitycznej enzymu lub (w przypadku większych zmian pH) jego nieodwracalną denaturacją. Wartość pH osocza krwi, utrzymująca się w przedziale: 7,35–7,45 na skutek działania układu buforowego H_2CO_3/HCO_3^- , jest charakterystyczna dla organizmów zdrowych, zaś zmiana pH poza te granice (spowodowana zaburzeniem procesów metabolicznych lub oddechowych) prowadzi do stanów patologicznych określanych mianem alkalozji lub acidozy (kwasicy). Biotechnologiczne zastosowania enzymów w celach preparatywnych i przemysłowych są możliwe dzięki wykorzystaniu odpowiednich roztworów buforowych, zapewniających optymalną aktywność katalityczną stosowanego enzymu. Znaczna część reakcji stosowanych w chemii analitycznej do oznaczenia zawartości analizowanego składnika próbki wymaga kontrolowanego pH (np. reakcje tworzenia związków kompleksowych) i użycie odpowiedniego roztworu buforowego jest niezbędne dla poprawnego wykonania oznaczenia.



7.1.4.1. Mechanizm działania roztworów buforowych.

7.1.4.1.1. Roztwory buforowe zawierające słaby kwas (jednozasadowy) HA i sprzężoną z nim zasadę (anion soli słabego kwasu i mocnej zasady).

W roztworze obok anionów A^- pochodzących z dysocjacji słabego kwasu HA występują również aniony pochodzące z dysocjacji soli MA:



Po uwzględnieniu równań bilansowych:

$$c_a = [HA] + [A^-]_a = [HA] + [H^+]_a \text{ oraz } c_s = [A^-]_s$$

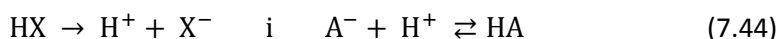
gdzie c_a jest całkowitym stężeniem słabego kwasu, $[HA]$ stężeniem niezdisocjowanych cząsteczek słabego kwasu, $[A^-]_a$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji kwasu HA, a $[A^-]_s$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji soli, wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu można zapisać:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][[A^-]_a + [A^-]_s]}{c_a - [H^+]_a} = \frac{[H^+][([H^+]_a + c_s)]}{c_a - [H^+]_a} \quad (7.42)$$

Jeżeli stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy; c_a i $c_s \gg [H^+]_a$) to wtedy:

$$K_a = \frac{[H^+]_a c_s}{c_a}, \text{ a stąd: } [H^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} = K_a \frac{n_a}{n_s} \quad (7.43)$$

Dodanie niewielkiej ilości mocnego kwasu HX do takiego roztworu buforowego ($n_{HX} < n_{MA}$) powoduje protonowanie anionów A^- :



i zmianę liczności obu składników roztworu buforowego: $n_a = n_a^0 + n_{HX}$ i $n_s = n_s^0 - n_{HX}$ gdzie n_a^0 i n_s^0 są początkowymi licznosciami słabego kwasu oraz jego soli. Stężenie jonów wodorowych w roztworze po dodaniu HX można obliczyć z wyrażenia na stałą dysocjacji słabego kwasu:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][([A^-]_a + [A^-]_s)]}{c'_a - [H^+]_a} = \frac{[H^+][([H^+]_a + c'_s)]}{c'_a - [H^+]_a} \quad (7.45)$$

a jeżeli c'_a i $c'_s \gg [H^+]_a$ to:

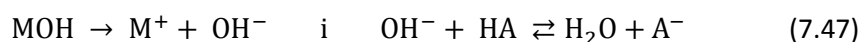
$$[H^+] = K_a \frac{c'_a}{c'_s} = K_a \frac{n_a^0 + n_{HX}}{n_s^0 - n_{HX}} \quad (7.46)$$



gdzie c'_a i c'_s są całkowitymi stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po reakcji z HX.

Stosowanie wzoru uproszczonego wymaga ostrożności w przypadku roztworów buforowych, w których słaby kwas charakteryzuje się stosunkowo dużą wartością stałej dysocjacji (K_a rzędu 10^{-3} i więcej) oraz bardzo rozcieńczonych roztworów buforowych, gdy stopień dysocjacji słabego kwasu przekracza granicę 1,0 % i/lub stężenie całkowite soli nie spełnia warunku: $c'_s \gg [H^+]_a$.

Dodanie niewielkiej ilości mocnej zasady MOH do roztworu buforowego HA/A⁻ ($n_{MOH} < n_{HA}$) powoduje zmniejszenie liczności słabego kwasu i przyrost liczności jego soli w roztworze buforowym: $n_a = n_a^0 - n_{MOH}$ i $n_s = n_s^0 + n_{MOH}$ na skutek reakcji:



i wtedy wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu można zapisać jako:

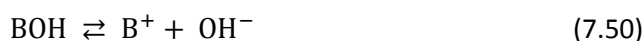
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]([A^-]_a + [A^-]_s)}{c'_a - [H^+]_a} = \frac{[H^+]([H^+]_a + c'_s)}{c'_a - [H^+]_a} \quad (7.48)$$

a stężenie jonów wodorowych (gdy c'_a i $c'_s \gg [H^+]$) będzie dane wyrażeniem:

$$[H^+] = K_a \frac{c'_a}{c'_s} = K_a \frac{n_a^0 - n_{MOH}}{n_s^0 + n_{MOH}} \quad (7.49)$$

7.1.4.1.2. Roztwory buforowe zawierające słabą zasadę BOH i sprzężony z nią kwas B⁺ (kation soli słabej zasady i mocnego kwasu).

W takim roztworze buforowym oprócz kationów B⁺ pochodzących z dysocjacji słabej zasady występują również kationy B⁺ wytworzone w reakcji dysocjacji soli BX:



Uwzględnienie równań bilansowych:

$$c_b = [BOH] + [B^+]_b = [BOH] + [OH^-]_b \quad \text{oraz} \quad c_s = [B^+]_s$$

gdzie c_b jest całkowitym stężeniem słabej zasady, $[BOH]$ stężeniem niezdisocjowanych cząsteczek słabej zasady, $[B^+]_b$ stężeniem kationów pochodzących z dysocjacji zasady BOH, a $[B^+]_s$ stężeniem kationów pochodzących z dysocjacji soli, pozwala przedstawić wyrażenie na stałą dysocjacji słabej zasady w postaci:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{([B^+]_b + [B^+]_s)[OH^-]}{c_b - [OH^-]_b} = \frac{([OH^-]_b + c_s)[OH^-]}{c_b - [OH^-]_b} \quad (7.52)$$

Jeśli stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy; c_b i $c_s \gg [OH^-]$), to wtedy:



$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot c_s}{c_b}, \text{ stąd } [OH^-] = K_b \frac{c_b}{c_s} = K_b \frac{n_b}{n_s} \quad (7.53)$$

Dodatek nieznaczącej ilości mocnego kwasu HX do roztworu buforowego BOH/B⁺ ($n_{HX} < n_{BOH}$) powoduje zmniejszenie liczności słabej zasady BOH i przyrost liczności jej soli (B⁺) z mocnym kwasem: $n_b = n_b^0 - n_{HX}$ i $n_s = n_s^0 + n_{HX}$, (n_b^0 i n_s^0 są początkowymi licznosciami słabej zasady oraz jej soli w roztworze buforowym) w wyniku reakcji:



Stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym po dodaniu HX można obliczyć z wyrażenia na stałą dysocjacji słabej zasady:

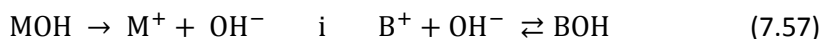
$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{([B^+]_b + [B^+]_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]_b} = \frac{([OH^-]_b + c'_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]_b} \quad (7.55)$$

a jeżeli: c_b i $c_s \gg [OH^-]$ to:

$$[OH^-] = K_b \frac{c'_b}{c'_s} = K_a \frac{n_b^0 - n_{HX}}{n_s^0 + n_{HX}} \quad (7.56)$$

gdzie: c'_b i c'_s są całkowitymi stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po reakcji z MOH

Jeżeli do roztworu buforowego o składzie BOH/B⁺ wprowadzić nieznaczącą ilość mocnej zasady MOH ($n_{MOH} < n_{B^+}$), to wtedy na skutek reakcji:



ulegną zmianie licznosci obu składników roztworu buforowego: $n_b = n_b^0 + n_{MOH}$ i $n_s = n_s^0 - n_{MOH}$ (n_b^0 i n_s^0 są początkowymi licznosciami słabej zasady oraz jej soli w roztworze buforowym). Stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym po dodaniu mocnej zasady MOH można obliczyć z wyrażenia na stałą dysocjacji słabej zasady:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{([B^+]_b + [B^+]_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]_b} = \frac{([OH^-]_b + c'_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]_b} \quad (7.58)$$

a jeśli $c'_b \gg [OH^-]_b$ i $c'_s \gg [OH^-]_b$ to:

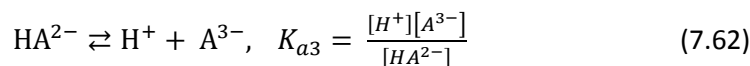
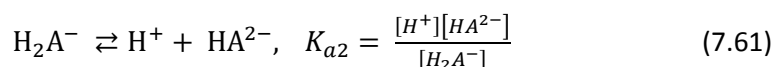
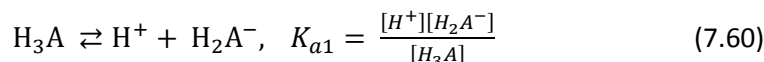
$$[OH^-] = K_b \frac{c'_b}{c'_s} = K_a \frac{n_b^0 + n_{MOH}}{n_s^0 - n_{MOH}} \quad (7.59)$$

gdzie c'_b i c'_s są całkowitymi stężeniami składników roztworu buforowego po reakcji z mocną zasadą (MOH).



7.1.4.1.3. Roztwory buforowe zawierające dwie sole słabego kwasu (wielozasadowego) różniące się zawartością atomów wodoru (kwas H_2A^- i sprzężną z nim zasadę HA^{2-} ; kwas HA^- i sprzężoną z nim zasadę A^{2-}).

Ten rodzaj roztworów buforowych (np. $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$; HCO_3^-/CO_3^{2-}) cieszy się znaczną popularnością ze względów praktycznych. Właściwość roztworu buforowego H_2A^-/HA^{2-} można zanalizować uwzględniając reakcje dysocjacji:



Po uwzględnieniu równań bilansowych:

$$c_a = c_{MH_2A} = [H_2A^-] + [HA^{2-}]_{MH_2A} = [H_2A^-] + [H^+];$$

$$c_s = c_{M_2HA} = [HA^{2-}]_{M_2HA} \quad (7.64)$$

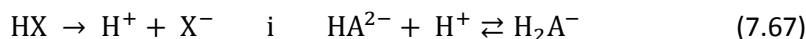
gdzie c_a jest całkowitym stężeniem słabego kwasu H_2A^- , $[H_2A^-]$ stężeniem niezdisocjowanych cząsteczek słabego kwasu, $[HA^{2-}]_{MH_2A}$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji kwasu H_2A^- , a $[HA^{2-}]_{M_2HA}$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji soli M_2HA , wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu H_2A^- można zapisać:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]} = \frac{[H^+]([HA^{2-}]_{MH_2A} + [HA^{2-}]_{M_2HA})}{c_{MH_2A} - [H^+]} = \frac{[H^+]([H^+] + c_{M_2HA})}{c_{MH_2A} - [H^+]} \quad (7.65)$$

Jeżeli stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy; c_{M_2HA} i $c_{MH_2A} \gg [H^+]$), to:

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot c_{M_2HA}}{c_{MH_2A}}; \text{ a stąd } [H^+] = K_{a2} \frac{c_{MH_2A}}{c_{M_2HA}} = K_{a2} \frac{n_{MH_2A}}{n_{M_2HA}} \quad (7.66)$$

Jeśli do roztworu buforowego o składzie H_2A^-/HA^{2-} dodać niewielką ilość mocnego kwasu HX ($n_{HX} < n_{M_2HA}$), to spowoduje to protonowanie (w głównej mierze) anionu HA^{2-} :



a liczności składników roztworu buforowego po reakcji będą równe:

$n_{\text{MH}_2\text{A}} = n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 + n_{\text{HX}}$ i $n_{\text{M}_2\text{HA}} = n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 - n_{\text{HX}}$ gdzie: $n_{\text{MH}_2\text{A}}^0$ i $n_{\text{M}_2\text{HA}}^0$ są początkowymi licznościami obu składników. Stałą dysocjacji kwasu H_2A^- w roztworze buforowym o zmienionym składzie można przedstawić w postaci:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{HA}^{2-}]_{\text{MH}_2\text{A}} + [\text{HA}^{2-}]_{\text{M}_2\text{HA}})}{c'_{\text{MH}_2\text{A}^-} [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c'_{\text{M}_2\text{HA}})}{c'_{\text{MH}_2\text{A}^-} [\text{H}^+]} \quad (7.68)$$

a jeżeli: $c'_{\text{M}_2\text{HA}} \text{ i } c'_{\text{MH}_2\text{A}} \gg [\text{H}^+]$, to:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot c'_{\text{M}_2\text{HA}}}{c'_{\text{MH}_2\text{A}}}; \text{ a stąd } [\text{H}^+] = K_{a2} \frac{c'_{\text{MH}_2\text{A}}}{c'_{\text{M}_2\text{HA}}} = K_{a2} \frac{n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 + n_{\text{HX}}}{n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 - n_{\text{HX}}} \quad (7.69)$$

gdzie $c'_{\text{M}_2\text{HA}}$ i $c'_{\text{MH}_2\text{A}}$ są stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po dodaniu kwasu HX.

Podobnie, dodanie niewielkiej ilości mocnej zasady MOH ($n_{\text{MOH}} < n_{\text{MH}_2\text{A}}$), do roztworu buforowego $\text{H}_2\text{A}^- / \text{HA}^{2-}$ spowoduje zmniejszenie liczności słabego kwasu H_2A^- i przyrost liczności soli HA^{2-} : $n_{\text{MH}_2\text{A}} = n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 - n_{\text{MOH}}$ i $n_{\text{M}_2\text{HA}} = n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 + n_{\text{MOH}}$, gdzie: $n_{\text{MH}_2\text{A}}^0$ i $n_{\text{M}_2\text{HA}}^0$ są początkowymi licznościami obu składników. Stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym po reakcji można obliczyć z wyrażenia definiującego stałą dysocjacji:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{HA}^{2-}]_{\text{MH}_2\text{A}} + [\text{HA}^{2-}]_{\text{M}_2\text{HA}})}{c'_{\text{MH}_2\text{A}^-} [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c'_{\text{M}_2\text{HA}})}{c'_{\text{MH}_2\text{A}^-} [\text{H}^+]} \quad (7.70)$$

a jeżeli: dla $c'_{\text{M}_2\text{HA}} \text{ i } c'_{\text{MH}_2\text{A}} \gg [\text{H}^+]$, to:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot c'_{\text{M}_2\text{HA}}}{c'_{\text{MH}_2\text{A}}}; \text{ a stąd } [\text{H}^+] = K_{a2} \frac{c'_{\text{MH}_2\text{A}}}{c'_{\text{M}_2\text{HA}}} = K_{a2} \frac{n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 - n_{\text{MOH}}}{n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 + n_{\text{MOH}}} \quad (7.71)$$

gdzie $c'_{\text{M}_2\text{HA}}$ i $c'_{\text{MH}_2\text{A}}$ są stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po dodaniu zasady MOH.

7.1.4.2. Wpływ rozcieńczenia na pH roztworów buforowych.

Rozcieńczenie roztworu buforowego (przy zachowaniu stałej siły jonowej roztworu) nie ma wpływu na jego pH tak długo, jak długo stopień dysocjacji składnika buforu pełniącego rolę słabego kwasu lub słabej zasady jest mniejszy od 1,0 % i/lub stężenie składnika pełniącego rolę soli spełnia warunek: $c_s \gg [\text{H}^+]$ ($c_s \gg [\text{OH}^-]$). Właściwość taka wynika bezpośrednio z postaci wyrażenia określającego stężenie jonów wodorowych (lub wodorotlenowych) w roztworach buforowych rozważanych typów (7.1.4.1.1, 7.1.4.1.2 i 7.1.4.1.3):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_a \frac{c_a}{c_s} = K_a \frac{n_a}{n_s}; & [\text{OH}^-] &= K_b \frac{c_b}{c_s} = K_b \frac{n_b}{n_s}; & [\text{H}^+] &= K_{a2} \frac{c_{\text{MH}_2\text{A}}}{c_{\text{M}_2\text{HA}}} \\ & & & & &= K_{a2} \frac{n_{\text{MH}_2\text{A}}}{n_{\text{M}_2\text{HA}}} \end{aligned} \quad (7.72)$$



Ponieważ rozcieńczenie nie zmienia wartości stosunku stężeń całkowitych składników roztworu buforowego (stężenia obu składników zmniejszają się w tym samym stopniu), to stężenie jonów H^+ (OH^-) pozostaje niezmienione tak długo, jak długo spełnione są warunki: c'_a i $c'_s \gg [H^+]$ (c'_a i $c'_s \gg [OH^-]$).

7.1.4.3. Pojemność roztworów buforowych.

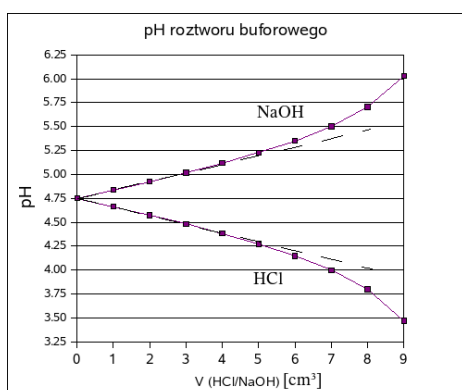
Pojemność roztworu buforowego definiuje się jako licznosc [mol] mocnego kwasu lub mocnej zasady, która dodana do $1,00 \text{ dm}^3$ roztworu buforowego powoduje zmianę jego pH o 1,00 jednostki pH:

$$\beta = \frac{dn_{MOH}}{dpH} = - \frac{dn_{HX}}{dpH} \quad (7.73)$$

lub dla skończonych przyrostów:

$$\beta = \frac{\Delta n_{MOH}}{\Delta pH} = - \frac{\Delta n_{HX}}{\Delta pH} \quad (7.74)$$

gdzie: n_{HX} i n_{MOH} są licznosciami mocnego kwasu i mocnej zasady dodawanymi do roztworu buforowego, a znak “-” uwzględnia fakt, że dodanie mocnego kwasu do roztworu buforowego powoduje zmniejszenie wartości pH ($\Delta pH < 0$) tego roztworu.



Rysunek 7.1. Zależność pH roztworu buforowego $0,20M \text{ CH}_3\text{COOH}/0,20M \text{ CH}_3\text{COONa}$ ($V = 50,0 \text{ cm}^3$) od objętości dodanego mocnego kwasu ($1,00M \text{ HCl}$) i mocnej zasady ($1,00M \text{ NaOH}$).

Pojemność roztworu buforowego jest tym większa im większe są stężenia (licznosci) jego składników, podczas gdy roztwór buforowy w którym licznosci obu składników są jednakowe wykazuje dwie istotne cechy: a) jego pojemność buforowa osiąga maksimum, b) pojemność buforu w stosunku do mocnego kwasu i mocnej zasady jest taka sama.

Zależność pH roztworu buforowego zawierającego $10,0 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$ i $10,0 \text{ mmol CH}_3\text{COONa}$ w $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu od objętości dodanego roztworu

mocnego kwasu ($1,00M \text{ HCl}$) i mocnej zasady ($1,00M \text{ NaOH}$) przedstawiono schematycznie na Rysunku 7.1. Wartości pH roztworów otrzymanych w wyniku dodania od $1,00$ do $4,00 \text{ cm}^3$ roztworu mocnego kwasu lub mocnej zasady do takiego roztworu buforowego zależą liniowo od objętości dodanego roztworu kwasu solnego lub wodorotlenku sodu i można je wykorzystać do wyznaczenia pojemności buforu. Zmiana pH buforu spowodowana dodaniem $4,00 \text{ cm}^3$ $1,00M \text{ HCl}$ (czyli $4,00 \text{ mmol HCl}$) wynosi: $\Delta pH = 4,38 - 4,75 = -0,37$. Odniesienie obserwowanej zmiany pH do roztworu buforowego o objętości $1,00 \text{ dm}^3$ pozwala obliczyć pojemność buforową w stosunku do HCl:



$$\beta = -\frac{\Delta n_{HX}}{\Delta pH} = -\frac{0,00400 \text{ mol} \cdot 1,00 \text{ dm}^3}{-0,37 \cdot 0,0500 \text{ dm}^3} \approx 0,216 = 0,22 \text{ mol}$$

Pojemność rozważanego roztworu buforowego w odniesieniu do wodorotlenku sodu można wyznaczyć w analogiczny sposób.

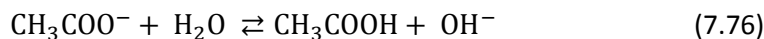
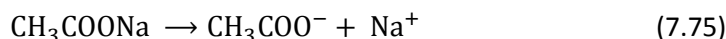
7.1.5. Hydroliza.

Jony powstające w wyniku dysocjacji soli pochodzących od słabych zasad, słabych kwasów reagują z wodą tworząc cząsteczki słabych zasad i słabych kwasów czyli ulegają hydrolizie. Proces ten powoduje, że roztwory w których zachodzi proces hydrolizy mają odczyn kwaśny (hydroliza jonów słabych zasad) lub zasadowy (hydroliza jonów słabych kwasów).

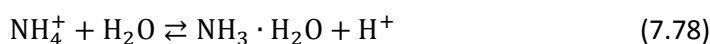
Hydrolizie nie ulegają aniony mocnych kwasów i kationy mocnych zasad.

7.1.5.1. Hydroliza soli słabych zasad i mocnych kwasów oraz słabych kwasów i mocnych zasad typu NH_4Cl , CH_3COONa .

Po rozpuszczeniu w wodzie sole ulegają dysocjacji a następnie anion słabego lub kation słabej zasady ulega hydrolizie według reakcji:



oraz



Wyrażenia na odpowiednie stałe równowagi (hydrolizy) będą miały postać:

$$K_{ha} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{oraz} \quad K_{hb} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (7.79)$$

Stałe hydrolizy nie są stabelaryzowane, ich wartości liczbowe można obliczyć na podstawie wartości iloczynu jonowego wody oraz stałej dysocjacji odpowiedniego kwasu bądź zasady:

$$K_{hb} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow K_{hb} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow K_{hb} = \frac{K_w}{K_b} \quad (7.80)$$

Podobnie, mnożąc stałą hydrolizy anionu przez $1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$ otrzymamy: $K_{ha} = \frac{K_w}{K_a}$

Wartości pH wodnych roztworów soli słabych kwasów i mocnych zasad oraz słabych zasad i mocnych kwasów można obliczyć przekształcając wyrażenia definiujące odpowiednie stałe hydrolizy i wykorzystując następujące zależności:

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



$$[CH_3COO^-] = c_{CH_3COO^-} - [OH^-]$$

wtedy:

$$K_{ha} = \frac{[OH^-]^2}{c_{CH_3COO^-} - [OH^-]} \quad (7.81)$$

dla przypadku kiedy $c_{CH_3COO^-} \gg [OH^-]$

$$K_{ha} = \frac{[OH^-]^2}{c_{CH_3COO^-}} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_{ha} \cdot c_{CH_3COO^-}} \quad (7.82)$$

Podobnie dla reakcji hydrolizy jonów NH_4^+ , uwzględniając, zależności w stanie równowagi:

$$[NH_3 \cdot H_2O] = [H^+]$$

$$[NH_4^+] = c_{NH_4^+} - [H^+]$$

otrzymamy:

$$K_{hb} = \frac{[H^+]^2}{c_{NH_4^+}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_{hb} \cdot c_{NH_4^+}} \quad (7.83)$$

Często do opisu ilościowego procesu hydrolizy wykorzystywany jest stopień hydrolizy (β), definiowany jako stosunek liczności (n^*) (stężenia, c^*) jonów, które powstały w wyniku hydrolizy do liczności (n^0) (stężenia, c^0) początkowego jonów powstałych w wyniku dysocjacji soli.

$$\beta = \frac{n^*}{n^0} \quad \text{lub} \quad \beta = \frac{c^*}{c^0} \quad (7.84)$$

stopień hydrolizy jonów amonowych i octanowych wynoszą odpowiednio:

$$\beta = \frac{[H^+]}{c_{NH_4^+}} \quad \text{i} \quad \beta = \frac{[OH^-]}{c_{CH_3COO^-}} \quad (7.85)$$

Wykorzystując definicję stopnia hydrolizy, stałe hydrolizy jonów NH_4^+ (K_{hb}) i CH_3COO^- (K_{ha}) przyjmą postać:

$$K_{hb} = \frac{c_{NH_4^+} \cdot \beta^2}{1 - \beta} \quad \text{i} \quad K_{ha} = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot \beta^2}{1 - \beta} \quad (7.86)$$

Dla $\beta \ll 1$ ($\beta < 1\%$) otrzymamy:

$$K_{hb} = c_{NH_4^+} \cdot \beta^2 \quad \text{i} \quad K_{ha} = c_{CH_3COO^-} \cdot \beta^2 \quad (7.87)$$

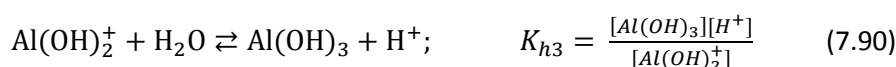
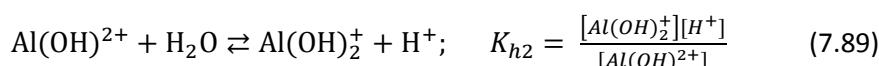
Z otrzymanych zależności wynika, iż stopień hydrolizy rośnie wraz z rozcieńczeniem roztworu.



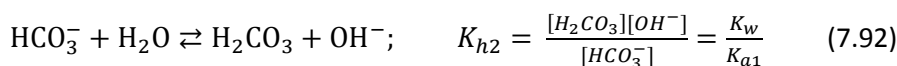
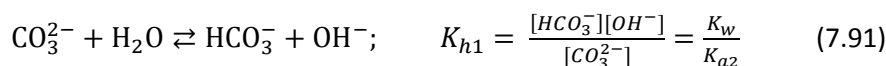
7.1.5.2. Hydroliza soli typu $AlCl_3$ i Na_2CO_3 .

Hydroliza jonów słabych zasad i kwasów o ładunku różnym od ± 1 przebiega etapami. Stałe hydrolizy określa się dla każdego etapu.

Np. kation Al^{3+} pochodzący z soli $AlCl_3$ będzie w roztworze wodnym hydrolizował zgodnie z następującymi reakcjami:



iony CO_3^{2-} pochodzące z dysocjacji węglanu(IV) sodu, będą w roztworze wodnym hydrolizowały według reakcji:



Wiedząc, że wartości stałych hydrolizy zależą wprost od wartości stałych dysocjacji oraz pamiętając, że: $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{an}$, możemy przyjąć, iż: $K_{h1} \gg K_{h2} \gg K_{hm}$.co oznacza niewielki wpływ kolejnych etapów hydrolizy na wartość pH takiego roztworu. Wtedy $[OH^-]_{h1} \gg [OH^-]_{h2}$. Uwzględniając ponadto następujące zależności:

$$[OH^-] = [OH^-]_{h1} + [OH^-]_{h2}$$

$$[HCO_3^-] = [OH^-]_{h1} - [OH^-]_{h2}$$

$$[H_2CO_3] = [OH^-]_{h2}$$

otrzymamy:

$$K_{h1} = \frac{[OH^-]_{h1}^2}{c_{CO_3^{2-}} - [OH^-]_{h1}} \quad (7.93)$$

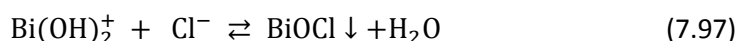
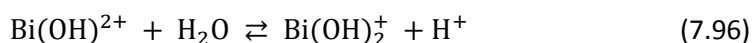
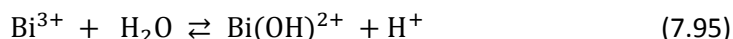
$$K_{h2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{[OH^-]_{h2}([OH^-]_{h1} + [OH^-]_{h2})}{[OH^-]_{h1} - [OH^-]_{h2}} = \frac{[OH^-]_{h2}[OH^-]_{h1}}{[OH^-]_{h1}} = [OH^-]_{h2} \quad (7.94)$$

Porównanie wartości $[OH^-]_{h1}$ obliczonej ze wzoru (7.93) oraz wartości $[OH^-]_{h2}$ obliczonej ze wzoru (7.94) pozwoli zweryfikować poczynione założenia. W przypadku kiedy uzyskane wartości są zbliżone należy rozwiązać odpowiedni układ równań w celu uzyskania dokładnego stężenia jonów $[OH^-]$ w roztworze soli słabego kwasu wielozasadowego.



7.1.5.3. Hydroliza z wydzieleniem osadu.

Rozpuszczalne w wodzie sole bizmutu(III), antymonu(III), antymonu(V), cyny(II) hydrolizują z wydzieleniem osadów. W przypadku chlorku bizmutu(III) zachodzą następujące reakcje:



W wyniku reakcji powstaje osad chlorku tlenku bizmutu(III). Podobnie zachodzi hydroliza jonów Sb^{3+} . Natomiast jony Sb^{5+} hydrolizują z wydzieleniem osadu SbO_2Cl . Kationy Sn^{2+} , w roztworach wodnych zawierających jony chlorkowe, w wyniku hydrolizy tworzą osad SnOHCl .

Przez dodanie mocnego kwasu do wyżej wymienionych osadów następuje roztworzenie osadu w wyniku silnego wzrostu stężenia jonów wodorowych przesuwających równowagę dwóch pierwszych etapów hydrolizy w lewo. Fakt ten wykorzystujemy w chemii do sporządzania roztworów wodnych związków cyny, bizmutu i antymonu. Do przygotowanych roztworów soli tych metali dodaje się mocnego kwasu (kwasu solnego, azotowego lub siarkowego, zależnie od rodzaju soli) co zapobiega hydrolizie jonów tych metali i przeciwdziała wytrącaniu się osadów.

7.2. Literatura.

- [1] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
- [2] Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.
- [3] Jabłoński A., Palewski T., Pawlak L., Walkowiak W., Wróbel B., Ziótek B. i Żyrnicki W., *Obliczenia w chemii nieorganicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997, 1998, 2002.
- [4] Hulanicki A., *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, Wydanie 2, PWN, Warszawa 1980.
- [5] Urbansky E.T., Schock M.R., *Understanding, deriving and computing buffer capacity*, J.Chem.Educ. **77**(12), 1640–1644 (2000)
- [6] Ivano G. R. Gutz, "CurTiPot" arkusz kalkulacyjny pomocny w obliczeniach równowag jonowych w roztworach słabych kwasów i zasad, <http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html>
- [7] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.
- [8] *Podstawy chemii, Ćwiczenia laboratoryjne*, pod red. K. Skudlarskiego, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
- [9] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [10] Suzuki Ch., J.Chem. Educ., **68**, 588 (1991).
- [11] Curtright R.D., Rynearson J.A., Markowell J., J.Chem. Educ., **71**, 682 (1994).



7.3. Pytania kontrolne.

1. Zdefiniować stałą dysocjacji elektrolitu o ogólnym wzorze AB i podać od jakich czynników zależy jej wartość.
2. Jakie są doświadczalne dowody na występowanie jonów w roztworach elektrolitów?
3. Jak zmieni się stopień dysocjacji mocnego i słabego elektrolitu po 100-krotnym rozcieńczeniu?
4. Przy jakim stężeniu roztworu, stopień dysocjacji kwasu azotowego(III) będzie równy 0,10. ($pK_a=2,87$)?
5. Wskazać, które z wymienionych substancji są elektrolitami i podać równania ich dysocjacji: Na_3PO_4 , $NaOH$, CH_3COOH , $FeCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, $NH_3 \cdot H_2O$, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , C_6H_6 , $C_6H_{12}O_6$, CH_3COONH_4 , $(NH_4)_2SO_4$?
6. Co to jest iloczyn jonowy wody i pH roztworu?
7. Obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze, w którym stężenie jonów wodorotlenowych wynosi $3,16 \cdot 10^{-4}$, a $pK_w=14,17$.
8. Zapisać równania reakcji dysocjacji kwasu siarkowodorowego oraz wyrażenia na kolejne stałe
9. Omówić wpływ wspólnych jonów na dysocjację słabych elektrolitów.
10. Oblicz masę chlorku amonu, który należy dodać do $6,0 \text{ cm}^3$ 0,10M roztworu amoniaku, aby stężenie jonów wodorotlenowych zmalało dwukrotnie. ($pK_b=4,33$)
11. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol kwasu octowego i 5,00 mmol octanu sodu w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu. ($pK_a=4,79$; $pK_w=14,00$).
12. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol kwasu octowego i 5,00 mmol octanu sodu w $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu. ($pK_a=4,79$; $pK_w=14,00$).
13. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol $CH_2ClCOOH$ i 5,00 mmol $CH_2ClCOONa$ w 100 cm^3 roztworu. ($pK_a=2,86$; $pK_w=14,00$).
14. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol HNO_2 i 1,00 mmol $NaNO_2$ w 100 cm^3 roztworu. ($pK_a=3,148$; $pK_w=14,00$).
15. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol NH_3 i 5,00 mmol $(NH_4)_2SO_4$ w $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu. ($pK_b=4,75$; $pK_w=14,00$).
16. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol $NaHCO_3$ i 5,00 mmol Na_2CO_3 w 100 cm^3 roztworu. ($pK_{a1}=6,35$; $pK_{a2}=10,32$; $pK_w=14,00$).
17. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol H_2CO_3 i 1,00 mmol $NaHCO_3$ w 250 cm^3 roztworu. ($pK_{a1}=6,35$; $pK_{a2}=10,32$; $pK_w=14,00$).
18. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol NaH_2PO_4 i 5,00 mmol Na_2HPO_4 w $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu. ($pK_{a1}=2,15$; $pK_{a2}=7,18$; $pK_{a3}=12,38$; $pK_w=14,00$).
19. Obliczyć licznosc stałego $NaOH$ [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o $pH=4,00$ z $50,0 \text{ cm}^3$ 0,25M CH_3COOH . ($pK_a=4,79$; $pK_w=14,00$).
20. Obliczyć licznosc gazowego HCl [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o $pH=4,00$ z $50,0 \text{ cm}^3$ 0,25M CH_3COONa . ($pK_a=4,79$; $pK_w=14,00$).
21. Obliczyć licznosc gazowego HCl [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o $pH=9,00$ z $50,0 \text{ cm}^3$ 0,25M $NH_3 \cdot H_2O$ ($pK_b=4,75$; $pK_w=14,00$).
22. Obliczyć licznosc gazowego NH_3 [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o $pH=9,45$ z $50,0 \text{ cm}^3$ 0,25M HCl . ($pK_b=4,75$; $pK_w=14,00$).



23. Obliczyć licznosc stałego NaOH [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o $\text{pH}=8,50$ z $50,0 \text{ cm}^3$ $0,25\text{M NaH}_2\text{PO}_4$. ($\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,18$; $\text{pK}_{a3} = 12,38$; $\text{pK}_w = 14,00$).
24. Do roztworu zawierającego $5,00 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$ i $4,00 \text{ mmol CH}_3\text{COONa}$ w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono $1,00 \text{ mmol}$ stałego NaOH. Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do NaOH? ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$).
25. Do roztworu zawierającego $5,00 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$ i $4,00 \text{ mmol CH}_3\text{COONa}$ w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono $1,00 \text{ mmol}$ gazowego HCl. Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do HCl? ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$).
26. Do roztworu zawierającego $5,00 \text{ mmol NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $4,00 \text{ mmol NH}_4\text{Cl}$ w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono $1,00 \text{ mmol}$ gazowego HCl. Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do HCl? ($\text{pK}_b = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,00$).
27. Do roztworu zawierającego $5,00 \text{ mmol NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $4,00 \text{ mmol NH}_4\text{Cl}$ w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono $1,00 \text{ mmol}$ stałego NaOH. Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do NaOH? ($\text{pK}_b = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,00$).
28. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH, którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20\text{M CH}_3\text{COOH}$ i $0,25\text{M CH}_3\text{COONa}$, aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$).
29. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH, którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $0,25\text{M NH}_4\text{Cl}$, aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_b = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,00$).
30. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH, którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20\text{M CH}_3\text{COOH}$ i $0,25\text{M CH}_3\text{COONa}$, aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$).
31. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH, którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20\text{M NaH}_2\text{PO}_4$ i $0,25\text{M Na}_2\text{HPO}_4$, aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,18$; $\text{pK}_{a3} = 12,38$; $\text{pK}_w = 14,00$).
32. Obliczyć licznosc gazowego HCl [mmol], którą należy dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,10\text{M Na}_2\text{CO}_3$ i $0,25\text{M NaHCO}_3$, aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,32$; $\text{pK}_w = 14,00$).
33. Jaki będzie odczyn następujących roztworów soli: a) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{pK}_a=4,33$, $\text{pK}_b=4,75$ b) Na_3PO_4 c) NaNO_2 , d) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$? Podaj który jon ulega hydrolizie i napisz odpowiednie reakcje hydrolizy?
34. Oblicz pH i stopień hydrolizy następujących roztworów:
a) $0,5\text{M NH}_4\text{Cl}$, b) $0,0001\text{M NH}_4\text{Cl}$, $\text{pK}_b=4,75$, $\text{pK}_w=14,2$
c) $0,4\text{M CH}_3\text{COONa}$, d) $0,0002\text{M CH}_3\text{COONa}$, $\text{pK}_a=4,55$, $\text{pK}_w=14,2$?
35. Za pomocą jakiego związku chemicznego cofniesz hydrolizę następujących jonów: NO_2^- , Ni^{2+} , HPO_4^{2-} , Sb^{3+} , CN^- , NH_4^+ ?
36. Jak zmieni się równowaga reakcji hydrolizy odpowiednich jonów po dodaniu roztworu NaOH do wodnego roztworu następujących soli: a) KNO_2 b) CH_3COONa c) KCN d) SnCl_2 ?



37. Jak zmieni się równowaga reakcji hydrolizy odpowiednich jonów po dodaniu roztworu kwasu solnego do roztworu wodnego następujących soli: a) SnCl_2 b) Na_3PO_4 c) KNO_2 d) K_2SO_3 ?

38. Rozpuszczono w wodzie stałe SnCl_2 i stały BiCl_3 . Wytrącił się biały osad. W jaki sposób spowodować rozтворzenie się osadów? Napisać odpowiednie równania reakcji.

7.4. Wykonanie ćwiczeń.

Doświadczenie 7.4.1. Sprawdzanie odczynu roztworów papierkami wskaźnikowymi.

Materiały i odczynniki: 0,1M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,1M roztwór kwasu octowego (CH_3COOH); 0,1M wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 0,1M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 0,1M roztwór chlorku sodu (NaCl); 0,1M roztwór chlorku amonu (NH_4Cl); 0,1M octan sodu (CH_3COONa); 0,1M roztwór węglanu potasu (K_2CO_3); papierki wskaźnikowe.

Wykonanie: W odpowiednio oznaczonych wgłębieniach płytki porcelanowej do reakcji kroplowych umieścić papierki wskaźnikowe (według zakresów podanych w tabeli). Na papierki nanieść po 1 kropli badanego roztworu. Po upływie 0,5-1 minuty porównać zabarwienie papierka wskaźnikowego z odpowiednią skalą i odczytać wartość pH.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać obserwowane barwy papierków z barwną skalą pH;
- Napisać równania reakcji zachodzących w roztworach;
- Odczytać na skali wartości pH jakim odpowiadają zabarwienia papierków zwilżanych badanymi roztworami. Wyniki zamieścić w tabeli;
- Dla badanych roztworów, obliczyć stężenia wszystkich jonów i cząsteczek niedysocjowanych. Wyniki zamieścić w tabeli.

Roztwór (0,1 mol/dm ³)	Zakres wskaźnikowy papierka	Zabarwienie papierka wskaźnikowego	Wartość pH odczytana ze skali	Wartość pH obliczona
HCl	1-10			
CH_3COOH	1-10			
NaCl	4,6-6,8			
H_2O	4,6-6,8			
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,0-13,0			
NaOH	9,0-13,0			
NH_4Cl	4,6-6,8			
CH_3COONa	1-10			
K_2CO_3	9,0-13,0			



Doświadczenie 7.4.2. Reakcje jonowe z utworzeniem słabych elektrolitów.

Materiały i odczynniki: 1,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 1,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 1,0M roztwór węglanu(IV) sodu (Na_2CO_3); 1,0M roztwór chlorku amonu (NH_4Cl); uniwersalne papierki wskaźnikowe.

Wykonanie: Do probówki wlać 1 cm^3 1,0M NH_4Cl . Następnie dodać kroplami 1 cm^3 1,0M NaOH. Delikatnie sprawdzić zapach wydzielającego się w probówce gazu (zawartość probówki można lekko podgrzać umieszczając ją w łaźni wodnej). Do wylotu probówki zbliżyć zwilżony wodą uniwersalny papierek wskaźnikowy (nie dotykać papierkiem ścianek probówki).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Obserwować zmianę barwy papierka wskaźnikowego;*
- *Napisać równania zachodzących reakcji w postaci cząsteczkowej i jonowej.*

Do drugiej probówki wlać 1 cm^3 1,0M Na_2CO_3 a następnie dodać 1 cm^3 1,0M HCl.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zwrócić uwagę na wydzielające się pęcherzyki gazu;*
- *Napisać równania zachodzących reakcji w postaci cząsteczkowej i jonowej.*

Doświadczenie 7.4.3. Wpływ wspólnego jonu na stopień dysocjacji roztworu słabego elektrolitu.

Materiały i odczynniki: 1,0M wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$); stały chlorek amonu (NH_4Cl); roztwór fenoloftaleiny.

Wykonanie: Do dwóch probówek wlać po 2 cm^3 1,0M $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ oraz 2 krople fenoloftaleiny. Do jednej z probówek dodawać małymi porcjami (stale mieszając) stały NH_4Cl .

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Obserwować zabarwienie wskaźnika w obu probówkach;*
- *W którym kierunku nastąpiło przesunięcie położenia równowagi dysocjacji roztworu amoniaku?*
- *Obliczyć stopień dysocjacji $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i pH badanego roztworu amoniaku oraz stopień dysocjacji i pH po dodaniu 0,20 g NH_4Cl . (przyjąć: $pK_b=4,33$; $pK_w=13,80$).*

Doświadczenie 7.4.4. Dysocjacja elektrolitów słabych w obecności mocnych kwasów lub zasad.

Materiały i odczynniki: 0,1M wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$); 0,1M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,1M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 0,1M roztwór kwasu octowego (CH_3COOH).

Wykonanie: Do trzech probówek wlać po 2 cm^3 0,1M wodnego roztworu $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Następnie do pierwszej z probówek dodać 1 cm^3 H_2O , do drugiej 1 cm^3 0,1M roztworu HCl a do trzeciej 1 cm^3 0,1M roztworu NaOH. Przygotować trzy papierki wskaźnikowe. Po wymieszaniu zawartości każdej z probówek pobrać po kropli roztworu i zwilżyć papierek wskaźnikowy (zakres papierka 9,0-13,0).



Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać obserwowane barwy papierków wskaźnikowych ze skalą pH.
Określić pH badanych roztworów;
- Napisać równania reakcji zachodzących w roztworach;
- Obliczyć pH roztworów w każdej z probówek przyjmując $pK_a = 4,75$,
 $pK_w = 14,00$.

Następnie do kolejnych trzech probówek wlać po 2 cm^3 $0,1\text{M}$ roztworu CH_3COOH . następnie do pierwszej probówki dodać 1 cm^3 H_2O , do drugiej 1 cm^3 $0,1\text{M}$ roztworu HCl , a do trzeciej 1 cm^3 $0,1\text{M}$ roztworu NaOH . Po wymieszaniu zawartości z każdej z probówek pobrać po kropli roztworu i zwilżyć papierek wskaźnikowy (zakres papierka 1-10).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać obserwowane barwy papierków wskaźnikowych ze skalą pH.
Określić pH badanych roztworów;
- Napisać równania reakcji zachodzących w roztworach;
- Obliczyć pH roztworów w każdej z probówek przyjmując $pK_a = 4,79$;
 $pK_w = 14,00$.

Doświadczenie 7.4.5. Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu HA.

Uwagi: Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru oraz przeprowadzić (w razie potrzeby) jego kalibrację stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe.

Materiały i odczynniki: $0,20\text{M}$ roztwór octanu sodu (CH_3COONa); $0,20\text{M}$ roztwór kwasu octowego (CH_3COOH); pehametr; elektroda zintegrowana; zlewki 250 cm^3 (2 sztuki); zlewki 50 cm^3 (9 sztuk); pipeta wielomiarowa 20 cm^3 lub biureta 50 cm^3 .

Wykonanie: Dokładnie umyć i przemyć wodą destylowaną dwie zlewki 250 cm^3 , starając się usunąć z nich pozostałą po przemyciu wodę tak, aby nie rozcieńczać stosowanych roztworów octanu sodu i kwasu octowego. Do jednej ze zlewki 250 cm^3 odmierzyć (stosując podziałkę na ściance zlewki) około 100 cm^3 $0,20\text{M}$ CH_3COONa , a do drugiej około 100 cm^3 $0,20\text{M}$ CH_3COOH . Następnie, korzystając z tych roztworów przygotować w dziewięciu zlewkach o pojemności 50 cm^3 roztwory buforowe o składzie wskazanym w tabeli, odmierzając potrzebne objętości roztworów za pomocą pipety wielomiarowej 20 cm^3 lub biurety o pojemności 50 cm^3 . Elektrode zintegrowaną opłukać wodą destylowaną z tryskawki, delikatnie osuszyć, a następnie zanurzyć w roztworze buforowym w zlewce nr 5 i wymieszać roztwór. Po ustabilizowaniu się wskazań pH-metru (około 30 sekund) dokonać odczytu pH. Przed każdym kolejnym pomiarem pH należy opłukać elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i delikatnie osuszyć. Zmierzyć pH roztworów buforowych w pozostałych zlewkach postępując analogicznie jak w przypadku roztworu w zlewce nr 5. Po zakończeniu serii pomiarów dokładnie przemyć elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i umieścić w kolbie (zlewce) przeznaczonej do jej przechowywania.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyniki pomiarów przedstawić w formie tabeli;
- Obliczyć wartości stężenia jonów wodorowych odpowiadające zmierzonym wartościom pH;
- Obliczyć wartości stałej dysocjacji słabego kwasu dla pomiarów 1 – 9 oraz



wartość średnią stałej dysocjacji lub sporządzić wykres (arkusz kalkulacyjny) zależności $\log([H^+] \cdot C_{NaA}) = f(\log(C_{HA}))$ i wyznaczyć wartość pK_a z równania regresji liniowej.

Lp	V_{HA} [cm ³]	V_{NaA} [cm ³]	C_{HA} [mol/dm ³]	C_{NaA} [mol/dm ³]	pH [pomiar]	$[H^+]$ [mol/dm ³]	K_a	$K_a \cdot K_a^{\text{śr}}$
1	18,0	2,0						
2	16,0	4,0						
3	14,0	6,0						
4	12,0	8,0						
5	10,0	10,0						
6	8,0	12,0						
7	6,0	14,0						
8	4,0	16,0						
9	2,0	18,0						

Średnia wartość $K_a =$

Doświadczenie 7.4.6. Wyznaczanie stałej dysocjacji słabej zasady BOH.

Uwagi: Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru oraz przeprowadzić (w razie potrzeby) jego kalibrację stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe.

Materiały i odczynniki: 0,20M roztwór chlorku amonu (NH₄Cl); 0,20M wodny roztwór amoniaku (NH₃·H₂O), pehametr; elektroda zintegrowana; zlewki 250 cm³ (2 sztuki); zlewki 50 cm³ (9 sztuk); pipeta wielomiarowa 20 cm³ lub biureta 50 cm³.

Wykonanie: Dokładnie umyć i przemyć wodą destylowaną dwie zlewki 250 cm³, starając się usunąć z nich pozostałą po przemyciu wodę tak, aby nie rozcieńczać stosowanych roztworów chlorku amonu i wodnego roztworu amoniaku. Do jednej ze zlewek 250 cm³ odmierzyć (stosując podziałkę na ściance zlewki) około 100 cm³ 0,20M NH₄Cl, a do drugiej około 100 cm³ 0,20M NH₃·H₂O. Następnie, korzystając z tych roztworów przygotować w dziewięciu zlewkach o pojemności 50 cm³ roztwory buforowe o składzie wskazanym w tabeli, odmierzając potrzebne objętości roztworów za pomocą pipety wielomiarowej 20 cm³ lub biurety o pojemności 50 cm³. Elektrode zintegrowaną opłukać wodą destylowaną z tryskawki, delikatnie osuszyć, a następnie zanurzyć w roztworze buforowym w zlewce nr 5 i wymieszać roztwór. Dokonać odczytu pH po ustabilizowaniu się wskazań pH-metru (około 30 sekund). Przed każdym kolejnym pomiarem pH należy opłukać elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i delikatnie osuszyć. Zmierzyć pH roztworów buforowych w pozostałych zlewkach postępując analogicznie jak w przypadku roztworu w zlewce nr 5. Po zakończeniu serii pomiarów dokładnie przemyć elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i umieścić w kolbie (zlewce) przeznaczonej do jej przechowywania.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyniki pomiarów przedstawić w formie tabeli;
- Obliczyć wartości stężenia jonów wodorowych odpowiadające zmierzonym



wartościom pH przyjmując wartość wykładnika iloczynu jonowego wody $pK_w=14,00$;

- Obliczyć wartości stałej dysocjacji słabego kwasu dla pomiarów 1–9 oraz wartość średnią stałej dysocjacji lub sporządzić wykres (arkusz kalkulacyjny) zależności $\log([OH^-] \cdot C_{BCl}) = f(\log(C_{BOH}))$ i wyznaczyć wartość pK_a z równania regresji liniowej.

Lp	V_{BOH} [cm ³]	V_{BCl} [cm ³]	C_{BOH} [mol/dm ³]	C_{BCl} [mol/dm ³]	pH [zmierzone]	[OH ⁻] [mol/dm ³]	K_b	$K_b \cdot K_b^{sr}$
1	18,0	2,0						
2	16,0	4,0						
3	14,0	6,0						
4	12,0	8,0						
5	10,0	10,0						
6	8,0	12,0						
7	6,0	14,0						
8	4,0	16,0						
9	2,0	18,0						

Średnia wartość $K_b =$

Doświadczenie 7.4.7. Wyznaczanie pojemności buforowej roztworu buforowego (HA/A⁻; BOH/B⁺).

Uwagi: Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru oraz przeprowadzić (w razie potrzeby) jego kalibrację stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe.

Materiały i odczynniki: 0,20M roztwór chlorku amonu (NH₄Cl); 0,20M wodny roztwór amoniaku (NH₃·H₂O); 0,20M roztwór octanu sodu (CH₃COONa); 0,20M roztwór kwasu octowego (CH₃COOH); 0,25M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,25M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); wzorcowe roztwory buforowe; pehametr; elektroda zintegrowana; zlewka 50 cm³; pipeta miarowa 1,00 cm³.

Wykonanie: W dwóch zlewkach o pojemności 50 cm³ przygotować po 20 cm³ roztworu buforu octanowego (amonowego), w którym stężenia obu składników są jednakowe i wynoszą 0,10M. W tym celu odmierzyć po 10,0 cm³ 0,20M CH₃COOH i CH₃COONa (lub NH₃·H₂O i NH₄Cl). Zmierzyć i zapisać w dzienniku laboratoryjnym wartość pH roztworu buforowego w pierwszej zlewce. Następnie dodawać porcjami po 1,0 cm³ 0,25M roztwór HCl, mierząc pH po dodaniu każdej kolejnej porcji (roztwór należy dokładnie wymieszać przed odczytem pH). Dodawanie 0,25M HCl kontynuować do chwili, gdy zmiana pH wyniesie 2,0 jednostki (około 8 porcji). Po zakończeniu serii pomiarów należy wyjąć elektrodę zintegrowaną z roztworu buforowego, opłukać wodą destylowaną i delikatnie osuszyć, a następnie zanurzyć w roztworze buforowym w drugiej zlewce.

Do drugiej części roztworu buforowego dodawać 0,25M NaOH porcjami po 1,0 cm³, dokonując pomiaru pH po dodaniu każdej kolejnej porcji zasady. Przerwać



dodawanie 0,25M NaOH w chwili, gdy zmiana pH wyniesie 2,0 jednostki. Po zakończeniu pomiarów dokładnie przemyć elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i umieścić w kolbie (zlewce) zawierającej roztwór przygotowany przez zmieszanie ok. 150 cm³ wody destylowanej i 10 cm³ 0,20M CH₃COOH. Pozostawić elektrodę na ok. 2-3 minuty, a następnie wyjąć, opłukać wodą destylowaną i osuszyć.

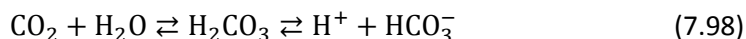
Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyniki pomiarów przedstawić w formie tabeli;
- Obliczyć wartości pH roztworu buforowego po dodaniu kolejnych porcji 0,25M HCl i 0,25M NaOH (do obliczenia pojemności buforowej wykorzystać wartości pH roztworów buforowych: a) przed dodaniem HCl lub NaOH, b) po dodaniu 3,0 cm³ 0,25M HCl, c) po dodaniu 3,0 cm³ NaOH) (pK_a=4,75; pK_b=4,76; pK_w=14,00), a wyniki obliczeń umieścić w tabeli;
- Sporządzić wykres zależności pH roztworu buforowego w funkcji objętości dodanego roztworu 0,25M HCl i 0,25M NaOH oraz obliczyć pojemność badanego roztworu buforowego w [mol] przyjmując, że objętość V_{buf} = 20,0 cm³.

Lp	V _{HCl} (V _{NaOH}) [cm ³]	n _{HCl} (n _{NaOH}) [mmol]	V _{r-r} [cm ³]	C _a (C _b) [mol/dm ³]	C _s [mol/dm ³]	pH _{obl}	pH _{pom}
0	0	0	20,0				

Doświadczenie 7.4.8. Demonstracja działania buforu krwi.

Informacje dodatkowe: Surowica krwi jest roztworem buforowym, którego pH wynosi 7,35-7,45. Równowagę tego buforu można przedstawić równaniem:



Podczas wytężonego wysiłku organizm produkuje kwas mlekowy, który powoduje stan tzw. kwasicy metabolicznej. Obniżanie pH powoduje zmianę równowagi opisywanej reakcją 7.98. Organizm dąży w sposób naturalny do skompensowania kwasicy przez wzrost pH osiągany w wyniku zwiększenia szybkości oddychania (wydychane jest wtedy więcej CO₂). W krytycznych sytuacjach w celu leczenia kwasicy można podawać dożylnie roztwór NaHCO₃ po dokładnym obliczeniu jego niezbędnej ilości. Wprowadzenie do organizmu NaHCO₃ powoduje wzrost wartości pH.



UWAGA: przedawkowanie NaHCO_3 podawanego przy leczeniu kwasicy może spowodować tzw. alkalozę – pH surowicy wzrasta powyżej prawidłowej wartości. Organizm kompensuje alkalozę przez spadek szybkości oddychania (wydalane jest mniej CO_2). Objawy alkalozy likwiduje się przez wprowadzenie do organizmu roztworu NH_4Cl . Z przedstawionego powyżej uproszczonego opisu wynika, że zdolność organizmu do samoczynnego likwidowania kwasicy czy alkalozy oraz stabilizowania wartości pH surowicy wynikają z buforujących właściwości krwi.

Doświadczenie 7.4.9. Otrzymywanie pozorowanego buforu krwi.

Materiały i odczynniki: stały wodorowęglan(IV) sodu (NaHCO_3); 0,1M roztwór kwasu solnego (HCl); mieszadło magnetyczne.

Wykonanie: Rozpuścić 2,5 g NaHCO_3 w 100 cm^3 wody. Zlewkę umieścić na mieszadle magnetycznym. Zmierzyć pH roztworu. Następnie dodać 30 cm^3 0,1M roztworu HCl. Po około 1 minucie mieszania roztworu zmierzyć pH. Wartość pH otrzymanego roztworu buforowego odpowiada w przybliżeniu wartości pH buforu krwi.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zapisać równanie reakcji hydrolizy jonów HCO_3^- ;
- Zapisać równania reakcji zachodzących w tej części doświadczenia.

Doświadczenie 7.4.10. Pozorowanie kwasicy metabolicznej.

Materiały i odczynniki: roztwór buforowy otrzymany w doświadczeniu 7.4.9.; 85% roztwór kwasu mlekowego.

Wykonanie: Do otrzymanego w punkcie 7.4.9. roztworu dodać 10 cm^3 roztworu kwasu mlekowego. Mieszać zawartość zlewki ok. 1 min i zmierzyć pH roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić zmianę wartości pH korzystając z równania reakcji 7.98.

Doświadczenie 7.4.11. Naturalna kompensacja kwasicy metabolicznej.

Materiały i odczynniki: roztwór buforowy otrzymany w doświadczeniu 7.4.10.

Wykonanie: Zwiększyć szybkość mieszania roztworu. Po ok. 5 minutach zmierzyć wartość pH roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Obserwować ilość wydzielających się pęcherzyków CO_2 ;
- Wyjaśnić obserwowaną zmianę wartości pH.

Doświadczenie 7.4.12. Pozorowanie leczenia kwasicy metabolicznej.

Materiały i odczynniki: roztwór buforowy otrzymany w doświadczeniu 7.4.11.; stały wodorowęglan(IV) sodu (NaHCO_3).

Wykonanie: Do roztworu z doświadczenia 7.4.11. dodać jedną płaską łyżeczkę porcelanową (ok. 0,9 g) NaHCO_3 i po 1 minucie mieszania zmierzyć wartość pH roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić zmianę wartości pH korzystając z równania reakcji 7.98.



Doświadczenie 7.4.13. Pozorowane alkalozy.

Materiały i odczynniki: roztwór buforowy otrzymany w doświadczeniu 7.4.12.; stały wodorowęglan(IV) sodu (NaHCO_3).

Wykonanie: Do roztworu z doświadczenia 7.4.12. dodać dwie płaski łyżeczki porcelanowe (ok. 1,8 g) NaHCO_3 i po 1 minucie mieszania zmierzyć wartość pH roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić zmianę wartości pH korzystając z równania reakcji 7.98;
- W którą stronę przesunie się równowaga opisana równaniem reakcji 7.98?

Doświadczenie 7.4.14. Pozorowane leczenie alkalozy.

Materiały i odczynniki: roztwór buforowy otrzymany w doświadczeniu 7.4.13.; stały chlorek amonu (NH_4Cl).

Wykonanie: Do roztworu z doświadczenia 7.4.13. dodać 3-4 płaski łyżeczki porcelanowe NH_4Cl i po 1 minucie mieszania zmierzyć wartość pH roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić zmianę wartości pH;
- Zapisać równanie reakcji hydrolizy NH_4Cl .

Doświadczenie 7.4.15. Badanie odczynu soli.

Materiały i odczynniki: stały węglan(IV) potasu (K_2CO_3); stały chlorek sodu (NaCl); stały chlorek amonu (NH_4Cl); stały siarczan(VI) sodu (Na_2SO_4); stały fosforan(V) sodu (Na_3PO_4); stały octan sodu (CH_3COONa).

Wykonanie: W ponumerowanych probówkach przygotować roztwory odpowiednich soli rozpuszczając niewielką ich ilość (jedną mikroszpaczelkę) w 5 cm^3 wody destylowanej. Następnie za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego określić odczyn otrzymanych roztworów soli (zanurzyć szklaną bagietkę w roztworze i zwilżyć paperek).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Które spośród badanych soli ulegają hydrolizie?
- Napisać jonowo równania reakcji hydrolizy odpowiednich jonów;
- Obliczyć pH wodnych roztworów tych soli, których jony ulegają hydrolizie, przyjmując stężenie soli jako $0,10 \text{ mol/dm}^3$ oraz siłę jonową $I=0$ oraz $T=298\text{K}$ ($pK_w=14,0$). Wartości odpowiednich stałych dysocjacji znajdują się w tabeli 7.1;
- Wyniki przedstawić w postaci tabeli.

Sól	Zabarwienie papierka wskaźnikowego	Wartość pH odczytana ze skali	Wartość pH obliczona
K_2CO_3			
NaCl			
NH_4Cl			
Na_2SO_4			
Na_3PO_4			
CH_3COONa			



Doświadczenie 7.4.16. Hydroliza z wydzieleniem osadu.

Uwagi: Roztwór po wykonaniu ćwiczenia wylać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: 0,3M roztwór azotanu(V) bizmutu(III) ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$); nasycony roztwór chlorku sodu (NaCl); 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić około $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu $0,3\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$, dodać 5 cm^3 wody destylowanej i 1-2 kropli nasyconego roztworu NaCl^* . Do otrzymanego w ten sposób roztworu z osadem dodawać kroplami 2,0M roztwór HCl aż do całkowitego rozтворzenia osadu. Otrzymany klarowny roztwór rozcieńczyć 2-3 krotnie wodą destylowaną.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić przyczynę powstawania osadu i rozтворzenie się jego po dodaniu kwasu solnego;
- Napisać równania reakcji zachodzących w roztworach.

Informacje dodatkowe: *Dodanie chlorku sodowego do roztworu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ powoduje zwiększenie stopnia hydrolizy jonów bizmutu(III).

Doświadczenie 7.4.17. Hydroliza jonów azotanowych(III) w obecności jonów $\text{Al}(\text{III})$.

Uwagi: Roztwór po wykonaniu ćwiczenia wylać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: 0,20M roztwór azotanu(III) sodu (NaNO_2); 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 0,50M roztwór chlorku glinu(III) (AlCl_3).

Wykonanie: Do probówki pobrać 1 cm^3 chlorku glinu(III). Za pomocą bagietki pobrać kroplę roztworu i zwilżyć papierek wskaźnikowy. Wartość pH roztworu odczytać ze skali.

Do dwóch kolejnych probówek wprowadzić po $0,5 \text{ cm}^3$ 0,2M roztworu azotanu(III) sodu (sprawdzić odczyn roztworu papierkiem uniwersalnym). Do każdej dodać po $0,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej. Następnie do jednej z probówek wkroplić ostrożnie 1 cm^3 2,0M kwas siarkowy(VI) a do drugiej probówki dodać kroplami $1,0 \text{ cm}^3$ 0,5M roztwór AlCl_3 . Obie probówki umieścić w łaźni wodnej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Jaki jest odczyn 0,2M NaNO_2 oraz 0,5M AlCl_3 ?
- Zapisać równania reakcji zachodzących w probówce zawierającej azotan(III) sodu i kwas siarkowy(VI);
- Za pomocą odpowiednich reakcji chemicznych wyjaśnij wydzielenie się brunatnego gazu i wytrącanie białego osadu w probówce zawierającej azotan(III) sodu i chlorek glinu(III).

Doświadczenie 7.4.18. Hydroliza jonów węglanowych(IV) w obecności jonów $\text{Al}(\text{III})$.

Uwagi: Roztwór po wykonaniu ćwiczenia wylać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: 0,50M roztwór siarczanu(VI) glinu(III) ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); 0,5M roztwór węglanu(IV) sodu (Na_2CO_3); 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4).

Wykonanie: Sprawdzić odczyn roztworu siarczanu(VI) glinu(III) (za pomocą bagietki pobrać kroplę roztworu i zwilżyć papierek wskaźnikowy). Wartość pH roztworu odczytać ze skali.

Do dwóch probówek wprowadzić po 3 cm^3 0,5M roztworu węglanu(IV) sodu. Następnie do jednej z probówek wkroplić ostrożnie 1 cm^3 2,0M kwas siarkowy(VI)



a do drugiej probówki dodać kroplami $1,0 \text{ cm}^3$ $0,5\text{M}$ roztwór $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Obie probówki umieścić w łaźni wodnej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jaki jest odczyn roztworów: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz Na_2CO_3 ?*
- *Zapisać równania reakcji zachodzących w probówce zawierającej węglan(IV) sodu i kwas siarkowy(VI);*
- *Za pomocą odpowiednich reakcji chemicznych wyjaśnij wydzielanie się gazu i wytrącanie białego osadu w probówce zawierającej węglan(IV) sodu i siarczan(VI) glinu(III).*

Doświadczenie 7.4.19. Hydroliza jonów żelaza(III).

Uwagi: Zawartość probówek po wykonaniu doświadczenia wlać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: roztwór oranżu metylowego; $0,01\text{M}$ roztwór chlorku żelaza(III) (FeCl_3); $0,1\text{M}$ roztwór węglanu(IV) sodu (Na_2CO_3).

Wykonanie: Do dwóch szklanych probówek wprowadzić po ok. $5,0 \text{ cm}^3$ $0,01\text{M}$ roztworu FeCl_3 oraz $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu oranżu metylowego. Jedną z probówek ogrzać w łaźni wodnej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Na podstawie zabarwienia roztworu określić jego odczyn;*
- *Dlaczego podczas ogrzewania zmienia się intensywność zabarwienia roztworu?*
- *Napisać równanie reakcji hydrolizy jonów Fe(III) (zapis jonowy);*
- *W jaki sposób można zmniejszyć stopień hydrolizy jonów Fe^{3+} ?*

Do kolejnej probówki wprowadzić $1,0 \text{ cm}^3$ $0,01\text{M}$ FeCl_3 i dodawać kroplami $0,1\text{M}$ roztwór węglanu sodu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jaki osad się wytrąca?*
- *Jaki gaz się wydziela?*
- *Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych (zapis jonowy);*
- *Jak wpływa dodanie Na_2CO_3 na hydrolizę Fe^{3+} ?*

Doświadczenie 7.4.20. Wpływ temperatury na hydrolizę.

Materiały i odczynniki: $0,5\text{M}$ roztwór amidu kwasu tiooctowego CH_3CSNH_2 (AKT); $0,1\text{M}$ roztwór azotanu(V) srebra(I) (AgNO_3); $0,5\text{M}$ roztwór octanu sodu (CH_3COONa); roztwór fenoloftaleiny.

Wykonanie: Do dwóch probówek o pojemności 10 cm^3 wprowadzić po około 10 kropli $0,5\text{M}$ roztworu amidu kwasu tiooctowego, dodać 2 cm^3 wody destylowanej. Jedną probówkę ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez około 10 minut. Następnie u wylotu probówki umieścić kawałek bibuły zwilżonej $0,1\text{M}$ roztworem AgNO_3 . Nad drugą, nie ogrzewaną probówką umieścić również kawałek bibuły zwilżonej roztworem AgNO_3 .

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Wyjaśnić zaobserwowane różnice, dlaczego bibuła uległa zaczernieniu;*
- *Napisać równania zachodzących reakcji.*



Do kolejnych dwóch szklanych probówek wprowadzić 5,0 cm³ 0,5M roztworu octanu sodu oraz po 3 krople roztworu fenoloftaleiny. Jedną z tych probówek ogrzewać na łaźni wodnej a drugą probówkę zostawić w celach porównawczych.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić zaobserwowane różnice zabarwienia roztworu w obu probówkach.

Informacje dodatkowe:

Hydroliza AKT: $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4^+$

Doświadczenie 7.4.21. Wpływ pH na hydrolizę.

Uwagi: Zawartość probówki po wykonaniu doświadczenia wlać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: stały chlorek cyny(II) (SnCl_2).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić ok. 0,1 g stałego SnCl_2 i 2 cm³ wody destylowanej. Roztwór dokładnie wymieszać. Powstały biały osad jest zasadową solą SnOHCl .

Analiza doświadczenia i wnioski:

- W wyniku jakiego procesu otrzymano ten osad?
- Napisz jonowo równanie reakcji z wydzieleniem osadu SnOHCl ;
- Jakiego związku chemicznego należy dodać do wytrąconego osadu w celu jego rozтворzenia?

Doświadczenie 7.4.22. Wskaźniki naturalne.

Materiały i odczynniki: 0,1M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,1M roztwór kwasu octowego (CH_3COOH); 0,1M roztwór chlorku sodu (NaCl); 0,1M wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 0,1M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); świeżo ugotowane i pokrojone liście czerwonej kapusty, esencja z herbaty.

Wykonanie: Do sześciu przygotowanych probówek z roztworami 0,1M HCl; 0,1M CH_3COOH ; 0,1M NaCl; H_2O (destylowana); 0,1M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0,1M NaOH dodać po kawałku ugotowanego liścia czerwonej kapusty.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać zmiany zabarwienia liści czerwonej kapusty w kwasach i zasadach;
- Ocenić czy liście czerwonej kapusty mogą być wskaźnikami mocy kwasów i zasad.

Do kolejnych trzech probówek wlać po 2 cm³ esencji herbacianej. Do jednej z nich dodać 4 krople 0,1M CH_3COOH , do drugiej dodać 4 krople 0,1M roztworu NaOH, zawartość trzeciej probówki pozostawić bez zmian.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyjaśnić zmiany zabarwienia esencji z herbaty po dodaniu kwasu i zasady.
- Wymień najczęściej stosowane wskaźniki pH. Podaj mechanizm ich działania;
- Ustal jakie zabarwienie występuje w roztworze a) kwasu, b) zasady po dodaniu wskaźnika typu HInd , którego dysocjacja związana jest z następującymi barwami: (barwa żółta) $\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ (barwa niebieska)?

Informacje dodatkowe: Wskaźnikami pH (indykatorami) są związki organiczne, o charakterze słabych kwasów lub zasad, których jony posiadają inne zabarwienie niż



cząsteczki niezdysojowane. Po wprowadzeniu wskaźnika do roztworu wodnego następuje jego częściowa dysojacja i ustala się stan równowagi między jonami i cząsteczkami niezdysojowanymi. Dysojację wskaźnika o charakterze kwasu (HInd) lub zasady (IndOH) wyrażają równania:



W przypadku wskaźnika kwasowego *HInd* wzrost stężenia jonów wodorowych przesuwają równowagę reakcji w lewą stronę, zmniejszając stężenie jonów Ind^- , natomiast dodatek jonów OH^- przesuwają równowagę w prawo, zmniejszając stężenia cząsteczek niezdysojowanych.

Stała dysojacji wskaźnika *HInd* wyrażona jest równaniem:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (7.99)$$

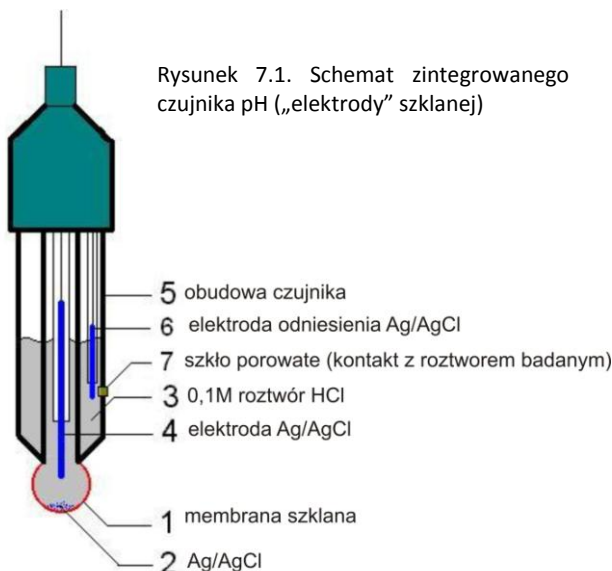
Barwa roztworu zależy od stosunku stężeń formy zdysocjowanej i niezdysojowanej wskaźnika. Stosunek ten jest ściśle związany ze stężeniem jonów wodorowych. Jeżeli stężenie jonów wodorowych $[\text{H}^+]$ jest równe K_{HInd} , połowa wskaźnika uległa dysojacji; roztwór ma barwę pośrednią między barwami formy zdysocjowanej i niezdysojowanej, gdy stosunek stężeń $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$ widoczna jest tylko barwa jonów wskaźnika, natomiast gdy $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < 0,1$ zabarwienie roztworu odpowiada niezdysojowanej formie wskaźnika.

Każdy wskaźnik ma określony przedział pH (zakres czułości wskaźnika δ), w którym zachodzą widoczne zmiany barwy roztworu. Zakres ten zależy od jego stałej dysojacji. Zakres zmiany barwy obejmuje najczęściej ok. 2 jednostek pH.

Tabela 7.2. Przykłady barw częściowej stosowanych wskaźników.

Wskaźnik	pK	Zakres czułości wskaźnika δ	Zabarwienie w roztworze o pH		
			pH < δ	pH = δ	pH > δ
Błękit tymolowy	6,5	1,2 - 2,8	czerwone	pomarańczowe	żółte
Oranż metylowy	3,4	3,1 - 4,4	czerwone	pomarańczowe	żółte
Czerwień metylowa	5,0	4,2 - 6,2	czerwone	pomarańczowe	żółte
Błękit bromotymolowy	7,1	6,6 - 7,6	żółte	zielone	niebieskie
Lakmus	6,0	5,0 - 8,0	czerwone	fioletowe	niebieskie
Czerwień krezolowa	8,1	7,2 - 8,8	żółte	pomarańczowe	czerwone
Fenolftaleina	9,4	8,3 - 10,0	bezbarwne	różowe	purpurowo-czerwone

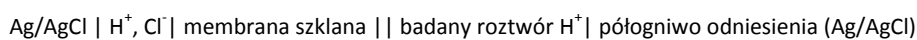
Elektrochemiczny pomiar pH



Rysunek 7.1. Schemat zintegrowanego czujnika pH („elektrody” szklanej)

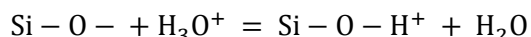
Aktywność jonów hydroniowych (wodorowych) ma decydujący wpływ na równowagi jonowe w roztworach wodnych i należy do najczęściej mierzonych cech tych roztworów. Wygodnym sposobem wyrażania aktywności jonów wodorowych jest pH, definiowane jako: $pH = -\log(a_{H^+}/a_0)$, gdzie a_0 jest aktywnością standardową ($1,00 \text{ mol/dm}^3$). Jednym z układów elektrochemicznych których

potencjał (lub siła elektromotoryczna) zależy od aktywności jonów wodorowych jest „elektroda” szklana:



składająca się z elektrody Ag/AgCl zanurzonej w roztworze jonów Cl^- o stałym pH (0,10M HCl), który umieszczono w rurce szklanej zakończonej membraną szklaną o kulistym kształcie. Półogniwo odniesienia może być umieszczone we wnętrzu obudowy elektrody szklanej i taki sensor aktywności jonów wodorowych bywa określany mianem „elektrody” zintegrowanej. Konstrukcję zintegrowanego czujnika pH przedstawiono na rysunku 7.1.

Oddziaływanie jonów wodorowych z powierzchnią membrany szklanej:



jest zależne od aktywności jonów wodorowych w roztworze stykającym się z membraną i jest źródłem potencjału na granicy faz: membrana szklana – roztwór. Potencjał ten jest stały we wnętrzu „elektrody” szklanej (stałe stężenie 0,10M HCl), a ulega zmianom na zewnętrznej powierzchni membrany, która styka się z roztworem badanym. Z tego powodu potencjał „elektrody” szklanej zależy (w stałej temperaturze) jedynie od aktywności jonów wodorowych w analizowanym roztworze:

$$E_{el.szklana} = E' + \frac{RT}{2,303 \cdot F} \log a_{H^+} \quad (7.100)$$

gdzie E' jest sumą potencjałów wewnętrznej membrany szklanej i obu elektrod Ag/AgCl; R jest uniwersalną stałą gazową, T – temperaturą w skali Kelvina, F – stałą Faradaya, a przelicznik 2,303 wynika z zamiany logarytmu naturalnego na dziesiętny ($\ln 10 = 2,303\dots$). Mierzona wartość potencjału zależy od temperatury, siły jonowej



roztworu, oraz obecności jonów oddziaływujących z materiałem membrany szklanej i zmienia się o około 60 mV na jednostkę pH.

Doświadczenie 7.4.23. Wskaźniki stosowane w laboratorium chemicznym.

Materiały i odczynniki: 0,1M roztwór kwasu solnego (HCl); 0,1M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); wskaźniki (roztwory): fenoloftaleina, oranż metylowy, lakmus, czerwień metylowa, błękit bromotymolowy.

Wykonanie: Do trzech probówek wlać po 1cm³ następujących roztworów: 0,1M HCl; H₂O (destylowana); 0,1M NaOH. Do każdej z nich dodać po 2 krople roztworu fenoloftaleiny.

Przygotować następny komplet probówek z 1cm³ roztworów: 0,1M HCl; H₂O (destylowana); 0,1M NaOH. Do każdej z probówek dodać po 2 krople wskaźnika Czynność tą wykonać dla oranżu metylowego, lakmusu, czerwieni metylowej, błękitu bromotymolowego).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwowane barwy roztworów w obecności badanych wskaźników;
- Wyniki przedstawić w formie tabelki:

Wskaźnik	Środowisko kwaśne 0,1 mol/dm ³ HCl	Środowisko obojętne H ₂ O (destylowana)	Środowisko zasadowe 0,1 mol/dm ³ NaOH
Fenoloftaleina			
Oranż metylowy			
Lakmus			
Czerwień metylowa			
Błękit bromotymolowy			



8. Substancje trudno rozpuszczalne (rozpuszczalność substancji jonowych w roztworach wodnych).

8.1. Wprowadzenie.

Kryształy związku chemicznego o strukturze jonowej w zetknięciu z wodą oddziałują z cząsteczkami rozpuszczalnika i nakład energii konieczny do usunięcia jonów z sieci krystalicznej oraz rozerwania części wiązań wodorowych między cząsteczkami wody jest równoważony przez egzoenergetyczne procesy hydratacji jonów. Rozpuszczaniu substancji o strukturze jonowej towarzyszy więc dysocjacja elektrolityczna i hydratacja przechodzących do roztworu jonów. Jeżeli w powstałym roztworze pozostaje nadmiar substancji stałej poddawanej rozpuszczaniu, to w miarę wzrostu stężeń uwodnionych jonów w roztworze rośnie szybkość procesu odwrotnego do rozpuszczania, czyli wydzielania jonów z roztworu na powierzchni kryształów. Po pewnym czasie, dla danej temperatury, ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy procesem rozpuszczania i procesem wydzielania substancji stałej, a **roztwór pozostający w równowadze z kryształami związku (osadem) jest roztworem nasyconym. Stężenie roztworu nasyconego substancji, w danej temperaturze, jest nazywane rozpuszczalnością substancji w tej temperaturze.**

Dla większości związków jonowych proces rozpuszczania w wodzie odbywa się z pochłanianiem energii i, zgodnie z regułą przekory Le Chatelier-Browna, rozpuszczalność takich związków rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Rozpuszczalność substancji jonowych, których rozpuszczaniu towarzyszy wydzielanie się ciepła (proces egzotermiczny), maleje wraz ze wzrostem temperatury. Jeżeli w wyniku rozpuszczania związku jonowego cały osad zostanie przeprowadzony do roztworu, a stężenie otrzymanego roztworu jest mniejsze od stężenia roztworu nasyconego, to powstanie **roztwór nienasycony**, z którego można wydzielić ciało stałe przez zatężenie roztworu i/lub obniżenie temperatury. Powolne ochładzanie roztworu nienasyconego, w którym brakuje zarodków krystalizacji, może doprowadzić do otrzymania **roztworu przesyconego**, w którym stężenie substancji rozpuszczonej jest wyższe od rozpuszczalności związku w danej temperaturze. Taki stan roztworu jest nietrwały (metastabilny) i wprowadzenie do roztworu zarodków krystalizacji (kryształy substancji stałej, cząstki szkła z bagietki użytej do mieszania roztworu) powoduje gwałtowną krystalizację nadmiaru związku rozpuszczonego.

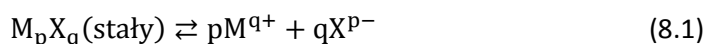
Jakkolwiek różnice w rozpuszczalności związków jonowych w wodzie sięgają kilkunastu rzędów wielkości, to nie jest możliwe wyznaczenie wyraźnej granicy pomiędzy związkami łatwo i trudno rozpuszczalnymi (porównanie dotyczy tej samej temperatury). Często przyjmuje się umownie, że związki, których rozpuszczalność w temperaturze pokojowej przekracza $0,10 \text{ mol/dm}^3$ można uznać za łatwo rozpuszczalne, te zaś, których rozpuszczalność $0,10 \text{ mol/dm}^3 \geq R \geq 0,0010 \text{ mol/dm}^3$ zalicza się do umiarkowanie rozpuszczalnych, natomiast związki o rozpuszczalności poniżej $0,0010 \text{ mol/dm}^3$ uważa się za trudno rozpuszczalne. Zdecydowana większość chlorków, bromków, jodków i azotanów(V) metali jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (poza halogenkami srebra(I), miedzi(I), ołowiu(II)). Siarczany(VI) metali rozpuszczają się dobrze w wodzie, za wyjątkiem siarczanów(VI) ołowiu(II), wapnia(II), strontu(II) i baru(II). Siarczany(IV) litowców i berylowców zaliczają się do dobrze



rozpuszczalnych w odróżnieniu od siarczanów(IV) pozostałych kationów. Wśród węglanów(IV) i siarczków jedynie związki litowców należą do soli dobrze rozpuszczalnych w wodzie.

8.1.1. Iloczyn rozpuszczalności.

Równowagę pomiędzy osadem i jonami powstałymi w wyniku rozpuszczenia i dysocjacji trudno rozpuszczalnego związku M_pX_q w jego roztworze nasyconym w danej temperaturze opisuje się za pomocą stałej równowagi, uwzględniając jedynie najprostsze postacie jonów:



$$K = \frac{a_{M^{q+}}^p \cdot a_{X^{p-}}^q}{a_{M_pX_q}} \quad (8.2)$$

gdzie a_i jest aktywnością cząstek i . Ponieważ aktywność M_pX_q jest stała (substancja czysta stanowiąca odrębną fazę), więc również iloczyn aktywności w liczniku wyrażenia na stałą równowagi ma wartość stałą. Jeśli dodatkowo siła jonowa roztworu $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ (gdzie c_i i z_i są odpowiednio stężeniem i ładunkiem jonu i) jest stała, to wtedy, ze względu na stałość współczynników aktywności, aktywności jonów można zastąpić stężeniami otrzymując **iloczyn jonowy o postaci**:

$$I_{r_{M_pX_q}} = [M^{q+}]^p [X^{p-}]^q \quad (8.3)$$

zwany **iloczynem rozpuszczalności**, który zależy jedynie od temperatury. **Stężenia $[M^{q+}]$ i $[X^{p-}]$ są równowagowymi stężeniami jonów M^{q+} i X^{p-} w roztworze nasyconym M_pX_q .** Wartości iloczynów rozpuszczalności podaje się często w postaci logarytmicznej, korzystając z zależności: $pI_r = -\log_{10} I_r$. Przez analogię, **wyrażenie, w którym występują stężenia jonów obliczone na podstawie znanych licznosci jonów M^{q+} i X^{p-} oraz objętości roztworu (a więc niezależne od równowagi osad – roztwór):**

$$I_{j_{M_pX_q}} = c_{M^{q+}}^p \cdot c_{X^{p-}}^q \quad (8.4)$$

nazywa się iloczynem jonowym M_pX_q . Stężenia jonów M^{q+} i X^{p-} w roztworze nasyconym M_pX_q są określone przez wartość iloczynu rozpuszczalności tej soli i łatwe do powiązania ze stężeniem roztworu nasyconego (rozpuszczalnością, R):

$$R = \frac{n_{M_pX_q}}{V} = \frac{[M^{q+}]}{p} = \frac{[X^{p-}]}{q} \quad (8.5)$$

$$I_{r_{M_pX_q}} = [M^{q+}]^p [X^{p-}]^q = (pR)^p (qR)^q = p^p q^q R^{p+q} \quad (8.6)$$

$$R = \sqrt[p+q]{\frac{I_{r_{M_pX_q}}}{p^p q^q}} \quad (8.7)$$

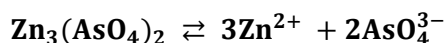
Na przykład:



$$R = \frac{n_{\text{PbF}_2}}{V} = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2}$$

$$I_{r_{\text{PbF}_2}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = R \cdot (2R)^2 = 4R^3$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{I_{r_{\text{PbF}_2}}}{4}}$$



$$R = \frac{n_{\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2}}{V} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{3} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{2}$$

$$I_{r_{\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2}} = [\text{Zn}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = (3R)^3 \cdot (2R)^2 = 108R^5$$

$$R = \sqrt[5]{\frac{I_{r_{\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2}}}{108}}$$

Z postaci zależności między iloczynem rozpuszczalności i rozpuszczalnością wynika, że rozpuszczalność jest tym mniejsza, im mniejsza jest wartość iloczynu rozpuszczalności związku, przy jednakowym typie wzoru chemicznego porównywanych związków. **Porównanie iloczynu jonowego substancji trudno rozpuszczalnej z wartością jej iloczynu rozpuszczalności jest stosowane jako kryterium wytrącania (rozpuszczania) osadu:**

$$I_{j_{M_p X_q}} \begin{cases} > I_{r_{M_p X_q}} : \text{osad wytrąca się} \\ < I_{r_{M_p X_q}} : \text{osad nie wytrąca się} \end{cases}$$

co zostało zilustrowane na wykresie stężenia jonów Ag^+ w funkcji stężenia jonów halogenkowych (I^- , Br^- , Cl^-) w roztworze (Rys. 8.1). **Każda z linii równowagi na tym wykresie spełnia równanie $[\text{Ag}^+][\text{X}^-] = I_{r_{\text{AgX}}}$** , a odpowiadające im hiperbole są przedstawione jako proste w układzie współrzędnych $\log [\text{Ag}^+] - \log [\text{X}^-]$. Dodawanie kroplami 1,0M AgNO_3 do roztworu $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ względem jonów Cl^- , Br^- i I^- powoduje wzrost stężenia jonów srebra(I) wzdłuż linii pionowej $[\text{X}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ do punktu „1” (w polu D wykresu), w którym iloczyny jonowe halogenków srebra są mniejsze od odpowiednich iloczynów rozpuszczalności (roztwór jest nienasycony względem AgI , AgBr i AgCl). Następnie, gdy stężenie jonów Ag^+ osiągnie wartość $7,9 \cdot 10^{-14}\text{ mol/dm}^3$ (linia równowagi AgI) rozpoczyna się wytrącanie osadu AgI . Dalszy wzrost stężenia jonów Ag^+ (pole C) powoduje wytrącanie osadu AgI i spadek stężenia jonów I^- wzdłuż linii równowagi AgI . Gdy stężenie jonów Ag^+ osiągnie wartość $5,0 \cdot 10^{-10}\text{ mol/dm}^3$ to zostanie przekroczony iloczyn rozpuszczalności AgBr i rozpoczyna się wytrącanie osadu tej soli, a stężenie jonów Br^- zmienia się wzdłuż linii równowagi AgBr .



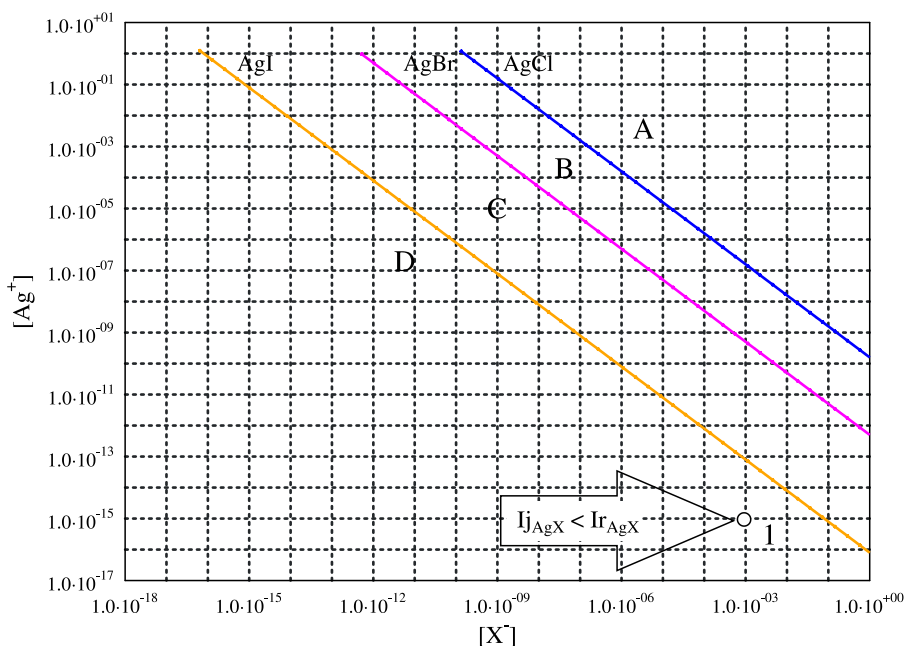
W punkcie odpowiadającym przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności bromku srebra(I) stężenie jonów I^- można obliczyć z iloczynu rozpuszczalności AgI (punkt przecięcia linii poziomej $[Ag^+]=5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ z linią równowagi AgI; $[I^-]=1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$). W polu B wykresu roztwór jest nienasycony względem AgCl i dopiero wzrost stężenia jonów Ag^+ powyżej $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ spowoduje przekroczenie iloczynu rozpuszczalności tej soli i wytrącanie osadu AgCl. W chwili, gdy stężenie jonów Ag^+ wzrośnie do wartości $0,10 \text{ mol/dm}^3$, stężenia jonów I^- , Br^- i Cl^- można określić z położenia punktów przecięcia linii równowagi AgI, AgBr i AgCl z prostą $[Ag^+]=0,10 \text{ mol/dm}^3$.

$$[I^-] = \frac{I_{r_{AgI}}}{[Ag^+]} = \frac{7,94 \cdot 10^{-17}}{0,10} = 7,94 \cdot 10^{-16} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$[Br^-] = \frac{I_{r_{AgBr}}}{[Ag^+]} = \frac{5,01 \cdot 10^{-13}}{0,10} = 5,01 \cdot 10^{-12} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$[Cl^-] = \frac{I_{r_{AgCl}}}{[Ag^+]} = \frac{1,58 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 1,58 \cdot 10^{-9} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

Rozpuszczalność AgX



Rysunek 8.1. Równowagi wytrącania osadów AgI, AgBr i AgCl ($X=Cl^-, Br^-, I^-$). Stężenia podano w skali logarytmicznej, a linie równowagi są prostymi o równaniu $[Ag^+][X] = I_{r_{AgX}}$.



8.1.2. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu trudno rozpuszczalnego związku jonowego.

8.1.2.1. Siła jonowa roztworu.

Wpływ siły jonowej na rozpuszczalność osadu wynika z zależności współczynników aktywności jonów od siły jonowej roztworu (na przykład, dla Ag_2CrO_4):

$$I_{r_{Ag_2CrO_4}} = (c_{Ag^+} f_{Ag^+})^2 (c_{CrO_4^{2-}} f_{CrO_4^{2-}}) \quad (8.8)$$

$$\log f_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{\frac{I}{c^0}}}{1 + a \cdot B \sqrt{\frac{I}{c^0}}} \quad (8.9)$$

gdzie f_i jest współczynnikiem aktywności jonu i , z_i - ładunkiem jonu i , A i B - stałymi empirycznymi ($A=0,51$), I - siłą jonową roztworu, a - promieniem jonu i . Dodanie do nasyconego roztworu chromianu(VI) srebra(I) 1,0M roztworu azotanu(V) sodu ($NaNO_3$ nie ma jonów wspólnych z osadem) spowoduje wzrost siły jonowej roztworu, a w konsekwencji zmniejszenie współczynników aktywności jonów w roztworze. Jeżeli wartość iloczynu rozpuszczalności Ag_2CrO_4 ma pozostać stałą, to muszą wzrosnąć stężenia jonów Ag^+ i CrO_4^{2-} w roztworze nad osadem, a to może nastąpić jedynie poprzez zwiększenie rozpuszczalności osadu. Tylko w przypadku osadów koloidalnych niewielki dodatek elektrolitu nie mającego jonów wspólnych z osadem obniża jego rozpuszczalność w wodzie poprzez obniżenie zdolności osadu do peptyzacji.

8.1.2.2. Elektrolit zawierający jony wspólne z osadem.

Dodanie elektrolitu dysocjującego na jony wspólne z osadem do roztworu nasyconego trudno rozpuszczalnego związku (np. nasycony roztwór $AgCl$, do którego dodano roztwór $AgNO_3$) powoduje obniżenie rozpuszczalności osadu przy zachowaniu stałej wartości iloczynu rozpuszczalności:



$$I_{r_{AgCl}} = ([Ag^+]_{rozp.osadu} + c'_{Ag^+}) [Cl^-] \quad (8.12)$$

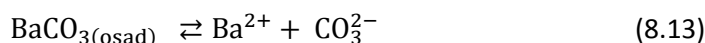
Wzrost stężenia jonów Ag^+ w roztworze (c'_{Ag^+} jest stężeniem jonów Ag^+ z dodanego azotanu(V) srebra(I)) powoduje przesunięcie położenia stanu równowagi procesu rozpuszczania i dysocjacji $AgCl$ w kierunku wydzielania dodatkowej ilości osadu (reguła przekory) i zmniejszenia stężeń jonów Cl^- i $[Ag^+]_{rozp.osadu}$ ($[Cl^-] = [Ag^+]_{rozp.osadu}$). Odpowiada to poruszaniu się wzdłuż linii równowagi ($AgCl$) (Rys. 8.1) w kierunku malejącego stężenia jonów chlorkowych. Efekt ten obserwuje się w przypadku umiarkowanych stężeń dodanego elektrolitu, albowiem wzrost siły



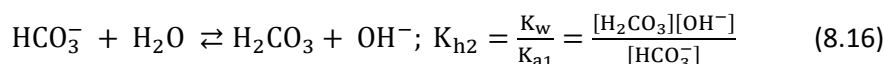
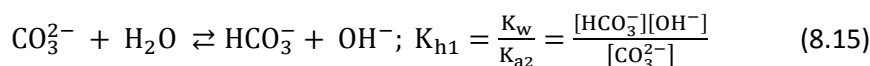
jonowej roztworu i towarzysząca mu zmiana współczynników aktywności jonów częściowo kompensuje obniżenie rozpuszczalności osadu.

8.1.2.3. Hydroliza jonów powstających w wyniku rozpuszczania osadu.

Jeśli jony znajdujące się w stanie równowagi z osadem w roztworze trudno rozpuszczalnego elektrolitu pochodzą od słabego kwasu lub słabej zasady, to ulegają hydrolizie, a ich stężenie ulega zmniejszeniu. Aby zachować stałą wartość iloczynu rozpuszczalności musi rozpuścić się dodatkowa ilość osadu, co jest tożsame ze wzrostem jego rozpuszczalności. Efekt ten jest łatwo zauważalny w przypadku silnie hydrolizujących anionów S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} i kationów (Bi^{3+} , Sb^{3+}). Rozważając wpływ hydrolizy jonu węglanowego w roztworze nad osadem węglanu baru(II) na rozpuszczalność osadu można zauważyć, że równowagowe stężenie jonów CO_3^{2-} jest określone przez wartości odpowiednich stałych równowagi:



$$I_{r_{BaCO_3}} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (8.14)$$

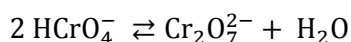
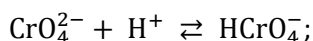


oraz $c_{CO_3^{2-}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

gdzie: K_{a1} i K_{a2} są stałymi dysocjacji kwasu węglowego, $c_{CO_3^{2-}}$ całkowitym stężeniem jonów węglanowych, a K_w iloczynem jonowym wody. Jeżeli pH roztworu trudno rozpuszczalnego związku, którego anion ulega w roztworze hydrolizie (np. $BaCO_3$), jest znane, to rozpuszczalność można obliczyć w prosty sposób.

8.1.2.4. Stężenie jonów wodorowych w roztworach zawierających aniony pochodzące od słabych kwasów.

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków, których aniony wywodzą się od słabych kwasów, zależy od stężenia jonów wodorowych w roztworze, ponieważ położenie stanu równowagi reakcji protonowania (lub dysocjacji) tych cząstek jest zależne od stężenia jonów wodorowych. Zatem poprzez zmianę pH roztworu (dodatek kwasu, zasady lub roztworu buforowego) można wpływać na stężenie jonów decydujących o wytrącaniu osadu. Zależność ta jest wyraźnie widoczna w układzie chromian(VI) – wodorochromian(VI), w którym położenie stanu równowagi reakcji:



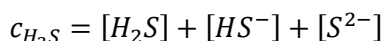
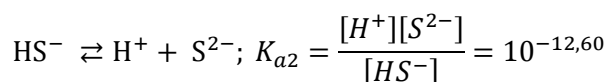
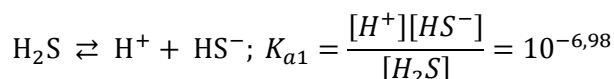


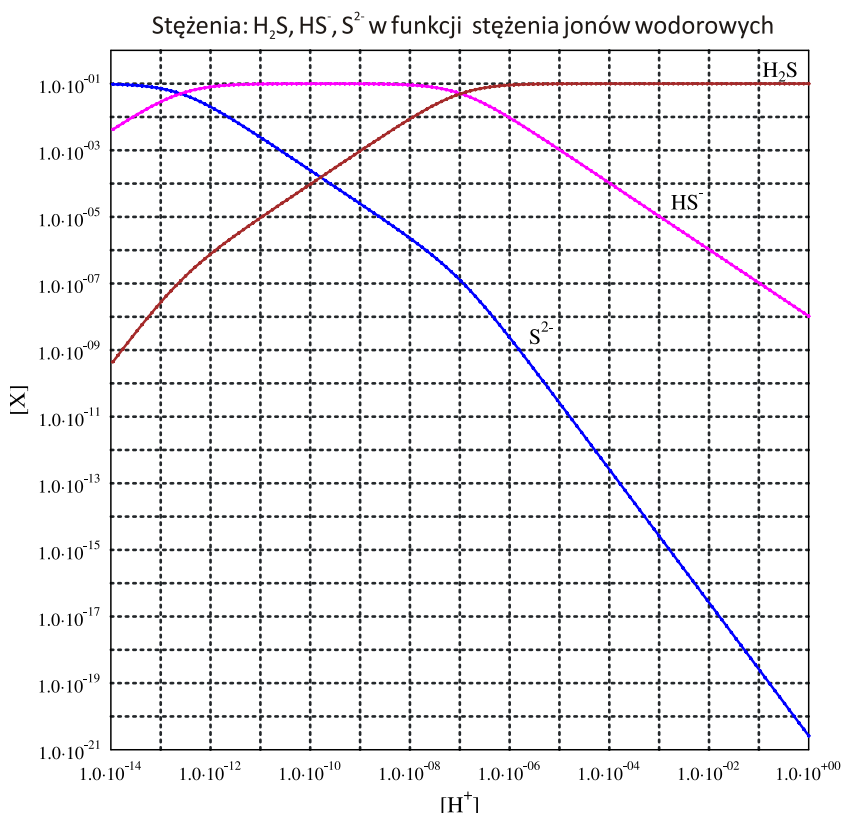
przesuwa się wraz ze zmieniającym się stężeniem jonów H^+ , wpływając znacząco na stężenie jonów $[CrO_4^{2-}]$ i rozpuszczalność osadów chromianów(VI) wapnia(II), strontu(II) i baru(II) (Tabela 8.1).

Tabela 8.1. Stężenie jonów chromianowych(VI) i rozpuszczalność osadów chromianów(VI) baru(II), strontu(II) i wapnia(II) w funkcji pH roztworu ($c_{CrO_4^{2-}} = 0,050 \frac{mol}{dm^3}$).

pH	$[CrO_4^{2-}]$	Rozpuszczalność osadu $[mol/dm^3]$		
		BaCrO ₄ Ir = $1,17 \cdot 10^{-10}$	SrCrO ₄ Ir = $3,63 \cdot 10^{-5}$	CaCrO ₄ Ir = $7,08 \cdot 10^{-4}$
1,0	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$		
2,0	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	1,07	
3,0	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-1}$	1,50
4,0	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$4,74 \cdot 10^{-1}$
5,0	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$6,19 \cdot 10^{-5}$	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-1}$
6,0	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$5,43 \cdot 10^{-2}$
7,0	$3,80 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$
8,0	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$
9,0	$4,98 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
10,0	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
11,0	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
12,0	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$

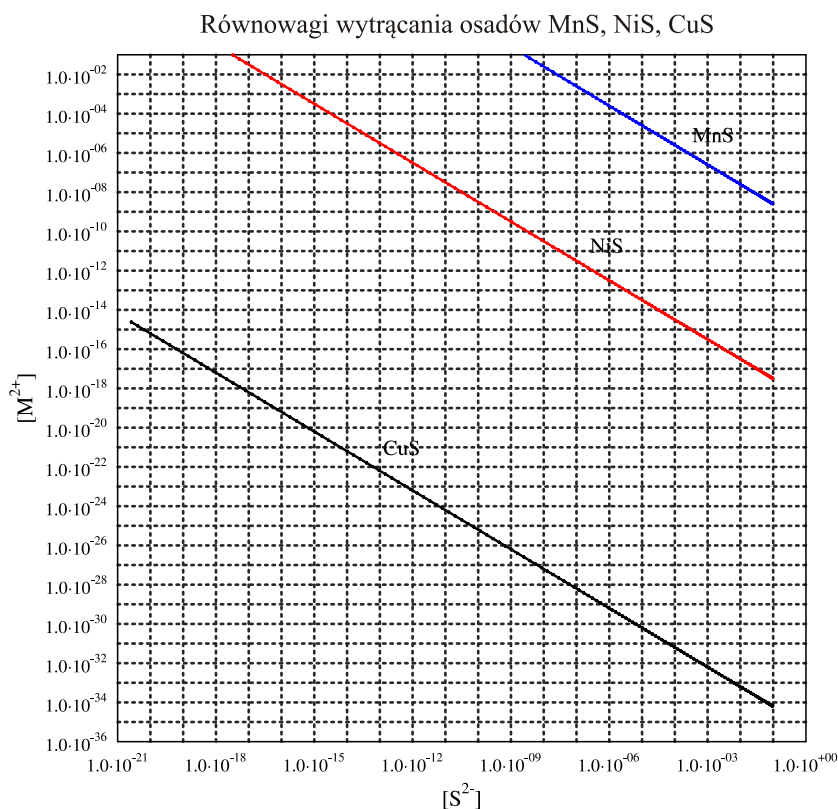
Można zauważyć, że przy pH=4,00 stężenie równowagowe $[CrO_4^{2-}]$ stanowi tylko ok. 0,3% całkowitego stężenia tych jonów, $c_{CrO_4^{2-}} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-]$ (Tabela 8.1). Dlatego w roztworze 0,050M względem jonów Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} , przy ustalonym pH=4,00 i całkowitym stężeniu jonów chromianowych(VI) $c_{CrO_4^{2-}} = 0,050 \frac{mol}{dm^3}$ wytrąca się tylko osad BaCrO₄. Obliczenie iloczynu jonowego MCrO₄ (M=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) $Ij_{MCrO_4} = c_{M^{2+}} \cdot c_{CrO_4^{2-}} = 0,050 \cdot 1,58 \cdot 10^{-4} = 7,88 \cdot 10^{-6}$ pokazuje, że jego wartość przekracza iloczyn rozpuszczalności chromianu(VI) baru(II), lecz jest wyraźnie mniejsza od iloczynów rozpuszczalności SrCrO₄ i CaCrO₄. Podobnie, zależność stężenia jonów siarczkowych od pH roztworu jest wykorzystywana do wytrącania trudno rozpuszczalnych siarczków metali w sposób pozwalający na rozdział kationów metali o różniącej się rozpuszczalności siarczków. Stężenia jonów S^{2-} , HS^- i cząsteczek siarkowodoru zmieniają się w bardzo szerokim zakresie wraz ze zmieniającym się stężeniem jonów wodorowych (Rys. 8.2).





Rysunek 8.2. Krzywe równowagi w nasyconym roztworze H_2S w zależności od stężenia jonów wodorowych ($X=H_2S$, HS^- , S^{2-}). Stężenie całkowite siarkowodoru, $c_{H_2S} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$. Stężenia jonów i cząsteczek podano w skali logarytmicznej.

W nasyconym roztworze siarkowodoru (stężenie całkowite, $c_{H_2S} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$), przy $pH < 0,50$ stężenie jonów siarczkowych nie przekracza wartości $1,0 \cdot 10^{-20} \text{ mol/dm}^3$ (krzywa S^{2-} , Rys. 8.2), co wystarcza do wytrącenia osadu CuS , a stężenie jonów Cu^{2+} w równowadze z osadem siarczku miedzi(II) jest mniejsze od $1,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$ (krzywa CuS , Rys. 8.3). W tych warunkach iloczyny jonowe siarczków niklu(II) i manganu(II) (krzywe NiS i MnS , Rys. 8.3) są znacznie mniejsze od odpowiednich wartości iloczynów rozpuszczalności i osady siarczków tych metali nie wytrącają się. W miarę wzrostu pH rosną stężenia jonów S^{2-} i HS^- , i przy $pH=3,0$ ($[S^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-15}$) następuje całkowite wytrącenie siarczku niklu(II) (krzywa NiS). Przy $pH=6,0$ stężenie jonów siarczkowych, $[S^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-9}$ nie wystarcza jeszcze do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności siarczku manganu(II) (krzywa MnS), a całkowite wytrącenie tego siarczku następuje dopiero przy $pH \approx 9,0$ (stężenie jonów Mn^{2+} w roztworze nad osadem jest mniejsze od $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$). Rozdział kationów Cu^{2+} , Ni^{2+} i Mn^{2+} w roztworze 0,10M względem każdego z tych jonów jest więc możliwy przez wytrącenie siarczku miedzi(II) przy $pH < 0,50$, oddzielenie osadu CuS od roztworu, następnie wytrącenie siarczku niklu(II) przy $pH=3,0$, a wtedy roztwór otrzymany po oddzieleniu osadu NiS zawiera jedynie jony manganu(II) (różnice stężeń: $[Mn^{2+}] \gg [Ni^{2+}] \gg [Cu^{2+}]$ wynoszą nie mniej niż 6 rzędów wielkości).

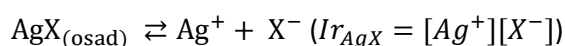


Rysunek 8.3. Krzywe równowagi wytrącania siarczków CuS, NiS i MnS. Stężenia jonów podano w skali logarytmicznej, a linie równowagi są prostymi o równaniu $[M^{2+}][S^{2-}] = Ir_{MS}$.

8.1.2.5. Tworzenie związków kompleksowych.

Tworzenie związków kompleksowych przez kationy metalu w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego elektrolitu prowadzi często do zwiększenia rozpuszczalności osadu. Efekt taki jest zależny od wartości stałych równowagi konkurencyjnych procesów: tworzenia związków kompleksowych i wytrącania trudno rozpuszczalnego osadu, a także stężenia jonów metalu oraz stężenia wolnego ligandu w roztworze nad osadem. Kompleksowanie jonów metalu w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego związku bywa wykorzystywane do selektywnego rozpuszczania osadów (osady AgCl, AgBr i AgI w obecności roztworu amoniaku) lub zapobiegania wytrącaniu się osadów (maskowanie jonów, z użyciem jonów CN^- , $C_2O_4^{2-}$ lub EDTA jako ligandów). Wpływ stężenia amoniaku na rozpuszczalność osadów AgCl, AgBr i AgI zilustrowano na rysunku 8.4.

Krzywe oznaczone wzorami halogenków srebra(I) opisują równowagi:

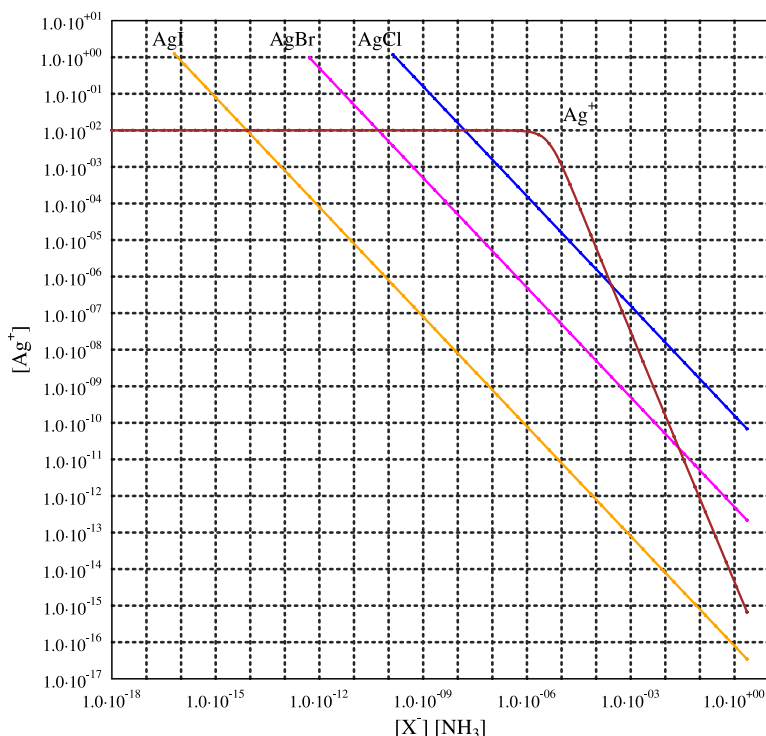


podczas gdy krzywa opisana symbolem Ag^+ przedstawia stężenie jonów srebra(I) w równowadze z amoniakiem i kationami aminasrebra(I) i diaminasrebra(I). Z wykresu na Rysunku 4 wynika, że osad AgI jest nierozpuszczalny w roztworze amoniaku (krzywa równowagi $AgI_{(osad)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$ przebiega poniżej krzywej



odpowiadającej stężeniu $[Ag^+]$ w równowadze z NH_3), lecz osady $AgBr$ i $AgCl$ można przeprowadzić do roztworu, stosując odpowiednio stężony roztwór amoniaku (w obszarach, gdzie krzywe równowagi $AgBr_{(osad)} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$ i $AgCl_{(osad)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ przebiegają powyżej linii Ag^+).

Rozpuszczalność AgX w obecności NH_3



Rysunek 8.4. Wpływ stężenia NH_3 i jonów halogenkowych ($X=Cl, Br, I$) na rozpuszczalność osadów $AgCl$, $AgBr$ i AgI (całkowite stężenie jonów Ag^+ , $c_{Ag^+} = 0,010 \text{ mol/dm}^3$). Stężenia jonów i cząsteczek podano w skali logarytmicznej.

8.2. Literatura.

- [1] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
- [2] Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.
- [3] Jabłoński A., Palewski T., Pawlak L., Walkowiak W., Wróbel B., Ziótek B. i Żyrnicki W., *Obliczenia w chemii nieorganicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997, 1998, 2002.

8.3. Pytania kontrolne.

1. Jaka minimalna objętość wody jest potrzebna do rozpuszczenia w temperaturze pokojowej 0,279 g ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mola) $PbCl_2$? ($I_r = 1,6 \cdot 10^{-5}$)?
2. Do 50,0 cm^3 0,010M $Ca(NO_3)_2$ dodano 5,0 cm^3 1,0 $\cdot 10^{-3}$ M NaF. Czy wytrąci się osad CaF_2 ? ($I_r = 4,0 \cdot 10^{-11}$)?



3. Czy z 10 cm^3 roztworu nasyconego względem AgCl można wytrącić osad AgBr przez dodanie $0,119 \text{ mg KBr}$? ($I_r(\text{AgCl})=1,8 \cdot 10^{-10}$, $I_r(\text{AgBr})=5,2 \cdot 10^{-13}$)?
4. Jakie powinno być minimalne stężenie jonów I^- aby wytrącić osad PbI_2 ($I_r=7,1 \cdot 10^{-9}$) z nasyconego roztworu PbCl_2 ? ($I_r=1,6 \cdot 10^{-5}$).
5. Który z osadów jest trudniej rozpuszczalny: Ag_3AsO_4 ($I_r=1,0 \cdot 10^{-22}$), czy AgCl ? ($I_r=1,8 \cdot 10^{-10}$)?
6. Jaką masę siarczku bizmutu(III) ($I_r=1,0 \cdot 10^{-97}$) można rozpuścić w $1,0 \text{ m}^3$ wody (pomijając hydrolizę jonów Bi^{3+} i S^{2-})?
7. Jaką masę chlorku sodu należy dodać do 100 cm^3 $0,10 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$, aby pojawił się osad chlorku ołowiu(II)? ($I_r=1,6 \cdot 10^{-5}$)
8. Na czym polega różnica pomiędzy roztworem przesyconym i roztworem nasyconym?
9. Czy dodanie rozcieńczonego roztworu HCl ($c=0,010 \text{ mol/dm}^3$) do roztworu pozostającego w równowadze z osadem PbCl_2 spowoduje wzrost czy spadek rozpuszczalności?
10. Jaki wpływ na rozpuszczalność osadu chromianu(VI) srebra(I) będzie miał niewielki dodatek roztworu HCl (podać równania reakcji)?
11. Jaki wpływ na rozpuszczalność osadu chlorku ołowiu(II) będzie miał dodatek stężonego HCl (podać równania reakcji)?
12. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ hydrolizy na rozpuszczalność chromianu(VI) ołowiu(II).
13. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ hydrolizy na rozpuszczalność ortofosforanu(V) srebra(I).
14. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ obecności buforu octanowego ($\text{pH}=4,75$) na rozpuszczalność chromianów(VI) baru(II) i strontu(II).
15. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ dodatku rozcieńczonego kwasu azotowego(V) na rozpuszczalność ortofosforanu(V) srebra(I).
16. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ dodatku rozcieńczonego kwasu azotowego(V) na rozpuszczalność węglanu srebra(I).
17. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ dodatku stężonego roztworu amoniaku, na rozpuszczalność chlorku srebra(I).
18. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ dodatku rozcieńczonego kwasu solnego na rozpuszczalność szczawianu wapnia(II).
19. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ dodatku rozcieńczonego kwasu azotowego(V) na rozpuszczalność chromianu(VI) srebra(I).
20. Do roztworu $0,010 \text{ M}$ względem jonów Ag^+ i jonów Ba^{2+} dodawano po kropli $1,0 \text{ M K}_2\text{CrO}_4$. Który z osadów, Ag_2CrO_4 ($I_r=1,3 \cdot 10^{-12}$), czy BaCrO_4 ($I_r=1,2 \cdot 10^{-10}$) zacznie wytrącać się jako pierwszy?



8.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 8.4.1. Kolejność wytrącania osadów.

Uwagi: Zawartość probówek po wykonaniu doświadczenia wlać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: 0,10M roztwór chlorku sodu (NaCl); 0,10M roztwór azotanu(V) srebra(I) (AgNO_3); 0,25M roztwór chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4).

Wykonanie: Do probówki odmierzyć 1 cm^3 0,10M roztworu NaCl, a następnie dodać 1 (dokładnie) kroplę 0,25M roztworu chromianu(VI) potasu. Wymieszać zawartość probówki i dodawać po kropli 0,10M roztwór AgNO_3 , mieszając roztwór w probówce po dodaniu każdej porcji roztworu azotanu(V) srebra(I). Osad chlorku srebra jest biały, zaś osad chromianu(VI) srebra – czerwono-brunatny.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Dla którego z osadów iloczyn rozpuszczalności został przekroczony jako pierwszy?
- Obliczyć stężenie jonów chlorkowych w roztworze po dodaniu stechiometrycznej ilości roztworu AgNO_3 (AgCl : $I_r=1,8 \cdot 10^{-10}$; Ag_2CrO_4 : $I_r=1,3 \cdot 10^{-12}$);
- Napisać reakcje wytrącania osadów chlorku srebra(I) i chromianu(VI) srebra(I) (zapis jonowy);
- Obliczyć stężenie jonów chromianowych(VI) konieczne do wytrącenia osadu chromianu(VI) srebra(I) w chwili, gdy do roztworu chlorku sodu dodano stechiometryczną (względem początkowej liczności NaCl) licznosc azotanu(V) srebra(I).

Doświadczenie 8.4.2. Wpływ stężenia jonów S^{2-} na wytrącanie siarczków metali.

Uwagi: Zawartość probówek po wykonaniu doświadczenia wlać do pojemnika na metale ciężkie! Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi wirówki.

Materiały i odczynniki: 0,10M roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO_4); 0,10M roztwór siarczanu(VI) manganu(II) (MnSO_4); 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 6,0M wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 3,0M roztwór chlorku amonu (NH_4Cl); 0,50M roztwór amidu kwasu tiooctowego (CH_3CSNH_2 , AKT), wirówka, uniwersalne papierki wskaźnikowe.

Wykonanie: Do probówki zawierającej 2 cm^3 wody odmierzyć po 10 kropli 0,10M roztworów siarczanu(VI) miedzi(II) i siarczanu(VI) manganu(II) a następnie dodać 2 krople 2,0M HCl oraz 10 kropli 0,50M AKT. Probówkę umieścić we wrzącej łaźni wodnej (pod wyciągiem !) na 15 minut.

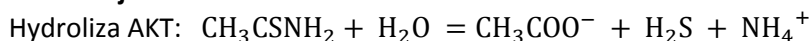
Roztwór wraz z osadem przenieść do probówki konicznej i odwirować (2 minuty, 3000 obr/min). Roztwór z osadem przenieść do czystej probówki, dodać 5 kropli 3,0M NH_4Cl i 5 kropli 6,0M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aby roztwór był wyraźnie zasadowy wobec papierka wskaźnikowego. Probówkę z roztworem umieścić we wrzącej łaźni wodnej (pod wyciągiem!) na 5 minut.



Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować barwę i postać wydzielonego osadu (siarczek miedzi(II) ma barwę czarną, podczas gdy siarczek manganu(II) – cielistą);*
- *Obliczyć minimalne pH konieczne do wytrącenia osadu MnS przy założeniu, że całkowite stężenie siarkowodoru w roztworze wynosi 0,10M a stężenia jonów Mn^{2+} jest równe 0,010M. (Stałe dysocjacji H_2S : $pK_{a1}=6,98$ $pK_{a2}=12,60$; $I_{CuS}=6,3 \cdot 10^{-36}$, $I_{MnS}=2,5 \cdot 10^{-10}$).*

Informacje dodatkowe:



Doświadczenie 8.4.3. Przekształcenie trudno rozpuszczalnych soli w sole jeszcze trudniej rozpuszczalne.

Uwagi: Zawartość probówek po wykonaniu doświadczenia wlać do pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: stały wodorowęglan(IV) sodu ($NaHCO_3$); stały octan sodu (CH_3COONa); 0,50M roztwór azotanu(V) ołowiu(II) ($Pb(NO_3)_2$); 1,0M roztwór chlorku potasu (KCl); 1,0M roztwór jodku potasu (KI); 6,0M roztwór kwasu solnego (HCl); 1,0M roztwór chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4); 1,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); stały wodorotlenek sodu (NaOH); roztwór diwodorofosforanu sodu (NaH_2PO_4); 0,50M roztwór amidu kwasu tiooctowego (CH_3CSNH_2 , AKT); 5% roztwór NaOCl.

Wykonanie:

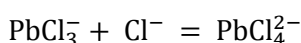
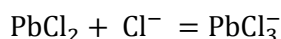
1. Otrzymywanie chlorku ołowiu(II)

Wykonanie: Do zlewki o pojemności 200 cm³ wprowadzić 1 cm³ 0,50M roztworu azotanu(V) ołowiu(II) oraz 10 cm³ wody destylowanej. Do klarownego roztworu dodać przy ciągłym mieszaniu 3 cm³ 1,0M roztworu chlorku potasu. Po kilku minutach powinien wytrącić się biały osad chlorku ołowiu(II). Obliczyć stężenie jonów Pb^{2+} w otrzymanym roztworze pomijając hydroлизę jonów ołowiu(II) oraz tworzenie związków kompleksowych ($I_{PbCl_2} = 1,62 \cdot 10^{-5}$). Zlewkę z wydzielonym $PbCl_2$ ogrzewać do rozpuszczenia się osadu i otrzymania bezbarwnego roztworu. Do probówki przenieść 3 cm³ otrzymanego roztworu i ochłodzić. Roztwór znad wydzielonego w probówce osadu zlać, a do osadu dodawać kroplami 6,0M HCl. Po rozтворzeniu się osadu roztwór ponownie rozcieńczyć wodą destylowaną.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować barwę i postać osadu;*
- *Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.*

Informacje dodatkowe: $PbCl_2$ jest rozpuszczalny w gorącej wodzie (33,4 g/dm³ w temp. 100 °C; 9,9 g/dm³ w temp. 20 °C). $PbCl_2$ jest także rozpuszczalny w stężonym HCl, wskutek tworzenia się jonów kompleksowych:



Rozcieńczając roztwór zawierający jony kompleksowe, powoduje się ponowne wytrącenie $PbCl_2$.



2. Otrzymywanie jodku ołowiu(II)

Wykonanie: Do pozostałej części roztworu w zlewce z punktu (1) dodać 2 cm³ 1,0M roztworu jodku potasu. Do wydzielonego osadu dodać ok. 100 cm³ wody destylowanej i podgrzewać do rozpuszczenia się osadu. Do dwóch probówek wprowadzić po 3 cm³, a do jednej probówki 1 cm³ gorącego roztworu jodku ołowiu. Do pierwszej probówki dodać około 0,4 g octanu sodu (dwie małe szpachelki). Zawartość probówki drugiej kilkakrotnie ogrzewać i oziębiać. Roztwór w probówce trzeciej po oziębieniu zlać z nad wydzielonego osadu, a do osadu dodać 1,0M KI (w nadmiarze).

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje;
- Opisać powyższe procesy za pomocą równań reakcji chemicznych.

Informacje dodatkowe: Jony I⁻ wytrącają żółty osad jodku ołowiu(II), trudniej rozpuszczalny aniżeli PbCl₂.

3. Otrzymywanie węglanu(IV) ołowiu(II).

Wykonanie: Do zlewki z roztworem jodku ołowiu(II) (z punktu 2) po ochłodzeniu do temperatury ok. 50-60 °C dodać 0,2 g wodorowęglanu sodu rozpuszczonego w 15 cm³ wody.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Obserwować zmiany barwy roztworu i osadu;
- Zapisać równania zachodzących reakcji chemicznych.

4. Otrzymywanie chromianu(IV) ołowiu(II).

Wykonanie: Do zlewki z otrzymanym węglanem(IV) ołowiu(II) (z punktu 3) dodać energicznie mieszając 2 cm³ 1,0M roztworu chromianu(VI) potasu. Obserwować zmianę barwy osadu. Do zlewki dodawać (przy ciągłym mieszaniu) kroplami 2 cm³ 1,0M roztworu wodorotlenku sodu. Obserwować stopniową zmianę barwy osadu. Delikatne ogrzewanie roztworu ułatwia tworzenie hydrokschromianu ołowiu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje i zapisać równania reakcji chemicznych.

5. Otrzymywanie siarczku i fosforanu ołowiu(II).

Wykonanie: Do zlewki zawierającej hydrokschromian ołowiu(II) (z punktu 4) dodawać stopniowo (po 1 granulce) ok. 0,5 g wodorotlenku sodu, aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Do dwóch probówek przenieść po 3 cm³ otrzymanej soli ołowiu. Następnie do jednej probówki dodać 2 cm³ roztworu AKT. Do drugiej probówki dodać 2 cm³ roztworu diwodorofosforanu sodu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje i napisać równania zachodzących reakcji chemicznych.

Informacje dodatkowe: Chromian ołowiu roztwarza się w wodorotlenkach z utworzeniem ołowianu(II). Żółte zabarwienie roztworu pochodzi od jonów chromianowych.

Hydroliza AKT: $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4^+$

Jony S²⁻ wytrącają z roztworów zawierających jony Pb(II) czarny osad siarczku ołowiu.



Doświadczenie 8.4.4. Otrzymywanie tlenku i wodorotlenku ołowiu(II).

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór azotanu(V) ołowiu(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$); 5% roztwór chloranu(I) sodu ($\text{Na}(\text{OCl})$); 2,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH).

Wykonanie: Do probówki wprowadzić 2 cm^3 0,5M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oraz 2 cm^3 5% roztworu $\text{Na}(\text{OCl})$. Po podgrzaniu w probówce utworzy się osad tlenku ołowiu (PbO_2 lub Pb_3O_4). Do kolejnej probówki wprowadzić 2 cm^3 0,5M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Następnie dodać 1 cm^3 2,0M NaOH a po wytrąceniu się osadu połowę otrzymanej zawiesiny przelać do czystej probówki i dodawać kroplami 2,0M roztwór NaOH aż do całkowitego rozтворzenia się osadu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje i napisać równania zachodzących reakcji chemicznych;
- Porównaj właściwości otrzymanych związków ołowiu (określ postać, barwę, rozpuszczalność). Wyniki przedstaw w tabeli.

Związek	Otrzymywanie (reakcje jonowe)	Charakterystyka

Doświadczenie 8.4.5. Wpływ warunków wytrącania na postać osadu.

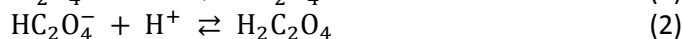
Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku wapnia (CaCl_2); 0,5M roztwór szczawianu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$); 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); stały mocznik ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Wykonanie: Do trzech probówek wlać po 2 krople 0,5M CaCl_2 oraz 1 cm^3 wody. Do pierwszej probówki dodać 2 krople 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Dwie pozostałe probówki umieścić w łaźni wodnej o temperaturze $>90^\circ\text{C}$. Do jednej z nich dodać 2 krople 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pozostawić w łaźni wodnej na okres 5 minut. Do ostatniej z probówek dodać 8 kropli 2,0M HCl i 2 krople 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (nie powinien pojawić się osad) oraz ok. 0,5 g mocznika. Wymieszać zawartość probówki (do rozpuszczenia mocznika) i pozostawić w łaźni wodnej aż do wytrącenia się osadu.

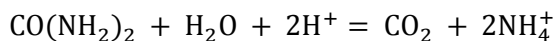
Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać postać osadu we wszystkich trzech probówkach;
- Napisać równanie reakcji wytrącania osadu.

Informacje dodatkowe: W obecności mocnego kwasu reakcje (1) i (2) powodują znaczne zmniejszenie stężenia jonów szczawianowych i osad szczawianu wapnia nie wytrąca się.



Rozkład mocznika w środowisku kwaśnym powoduje stopniowe obniżenie stężenia jonów wodorowych i powolny wzrost stężenia jonów $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ w całej objętości roztworu, co powinno sprzyjać wytrącaniu grubokrystalicznego osadu.





Doświadczenie 8.4.6. Wpływ elektrolitu nie posiadającego wspólnych jonów z osadem na rozpuszczalność osadu.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku wapnia (CaCl_2); 0,5M roztwór szczawianu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$); 2,0M roztwór chlorku sodu (NaCl).

Wykonanie: W dwóch probówkach wytrącić osad szczawianu wapnia(II) przez zmieszanie 1 cm^3 wody, 2 kropli 0,5M CaCl_2 i 2 kropli 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Do jednej z probówek dodać 5 cm^3 wody; do drugiej 5 cm^3 2,0M NaCl . Wymieszać dokładnie zawartość probówek.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać ilość osadu w obu probówkach;
- Określić wpływ elektrolitu nie posiadającego wspólnych jonów z osadem na rozpuszczalność osadu.

Doświadczenie 8.4.7. Wytrącanie kryształów mieszanych.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór azotanu(V) baru ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$); 1,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 0,1M manganianu(VII) potasu (KMnO_4); zestaw do sączenia.

Wykonanie: Do trzech małych zlewek dodać po 1 cm^3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i 10 cm^3 wody. Zlewki ogrzać prawie do wrzenia.

Następnie do pierwszej zlewki dodać kroplami 1,0M H_2SO_4 aż do wytrącenia osadu (sprawdzić całkowitość wytrącenia).

Do drugiej zlewki dodać 1 kroplę 0,1M roztworu KMnO_4 , a następnie dodać kroplami 1,0M H_2SO_4 , aż do całkowitego wytrącenia się osadu.

Do trzeciej zlewki kroplami dodać kroplami 1,0M H_2SO_4 aż do całkowitego wytrącenia się osadu, a następnie dodać 1 kroplę 0,5M roztworu KMnO_4 .

Do dokładnym wymieszaniu zawartości zlewek drugiej i trzeciej, osady przesączyć przez twarde sączki umieszczone na szklanych lejkach. Osady przemyć na sączkach trzykrotnie gorącą wodą destylowaną.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Porównać osady na sączkach;
- Wyjaśnić różnicę ich barw.

Doświadczenie 8.4.8. Wytrącanie kryształów mieszanych XAB_4 .

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwory: siarczanu(VI) żelaza(II) (FeSO_4), chlorku kobaltu(II) (CoCl_2), chlorku niklu(II) (NiCl_2), chlorku miedzi(II) (CuCl_2), chlorku cynku(II) (ZnCl_2); 0,10M roztwór tetratiocyjanianortęcianu(II) amonu ($(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$).

Wykonanie: W pięciu probówkach umieścić kolejno po 1 kropli 0,50M roztworów: FeSO_4 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 i ZnCl_2 . Do wszystkich probówek dodać po: 3 cm^3 wody, 2 krople 0,50M ZnCl_2 i 6 kropli 0,10M $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Dokładnie wymieszać zawartość probówek.

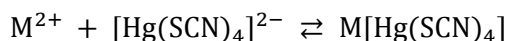
Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zaobserwować barwę i postać powstających osadów.

Informacje dodatkowe: Jony żelaza(II), kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II) i cynku(II) charakteryzują się zbliżonymi wartościami promieni jonowych.



Zastępowanie jonów Zn^{2+} w sieci krystalicznej tetratiocyjanianortęcianu(II) cynku(II) przez inne jony prowadzi do zmiany zabarwienia osadu na skutek tworzenia kryształów mieszanych. Jest to szczególnie widoczne w przypadku jonów Co^{2+} i Cu^{2+} .



Jon M^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Promień jonowy* [pm]	92	88,5	83	87	88

* - wartości promienia jonowego dla liczby koordynacyjnej 6; Fe^{2+} , Co^{2+} - związki wysokospinowe

Doświadczenie 8.4.9. Stan równowagi w roztworze dwóch soli trudnorozpuszczalnych.

Uwagi: Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi wirówki.

Materiały i odczynniki: 0,5M roztwór chlorku baru(II) ($BaCl_2$); 0,5M roztwór kwasu siarkowego(VI); 2,0M roztwór węglańu(IV) sodu (Na_2CO_3); 2,0M roztwór kwasu solnego (HCl); wirówka.

Wykonanie: Do próbki zawierającej 1 cm^3 wody dodać 3 krople 0,50M $BaCl_2$ i dodawać po kropli 0,50M H_2SO_4 aż do całkowitego wytrącenia osadu. Osad oddzielić od roztworu przez wirowanie (3 minuty, 2000 rpm), przemyć 3 cm^3 wody i ponownie odwirować. Roztwór po przemyciu odrzucić. Do osadu dodać 3 cm^3 2,0M Na_2CO_3 , dokładnie wymieszać i przenieść zawiesinę do szklanej próbki. Probówkę z zawiesiną ogrzewać w łaźni wodnej ($t > 90^\circ C$) przez 10 minut, często mieszając zawartość próbki. Osad oddzielić od roztworu przez wirowanie, odrzucić roztwór, przemyć 3 cm^3 wody, ponownie odwirować, roztwór po przemyciu odrzucić. Do próbki z osadem dodać nadmiar 2,0M HCl.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Czy osad roztwarza się całkowicie w kwasie solnym?
- Czy w roztworze można stwierdzić obecność jonów baru(II)? ($pI_{BaSO_4} = 9,77$; $pI_{BaCO_3} = 8,69$);
- Czy stężenie i objętość roztworu Na_2CO_3 są wystarczające do przeprowadzenia tej reakcji? (literatura 8.2, pozycja [3] zadanie 26 str. 199)

Doświadczenie 8.4.10. Wyznaczanie rozpuszczalności KNO_3 w wodzie.

Materiały i odczynniki: stały azotan(V) potasu (KNO_3); pipeta miarowa

Wykonanie: Sucha probówkę o pojemności ok. 50 cm^3 umieścić w zlewce o pojemności ok. 100-150 cm^3 i zważyć wraz z probówką na wadze analitycznej z dokładnością do 0,001 g. Do próbki wsypać tyle KNO_3 aby masa mieściła się w przedziale 8,2-8,7 g. Następnie zważyć zlewkę z probówką zawierającą sól z dokładnością do 0,001 g.

Do czystej zlewki o poj. 100-200 cm^3 wlać 30 cm^3 wody destylowanej. Za pomocą pipety odmierzyć 5 cm^3 wody do próbki zawierającej sól. W próbce umieścić termometr i dokładnie wymieszać zawartość.



Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zaobserwować jak zmienia się temperatura roztworu w trakcie mieszania?*

Następnie probówkę umieścić w łaźni wodnej i ogrzewać zawartość probówki do ok. 85-90°C przy jednoczesnym mieszaniu termometrem. Kontynuować mieszanie aż do całkowitego rozpuszczenia się soli. Następnie umieścić probówkę w statywie i mieszając delikatnie termometrem jej zawartość odnotować temperaturę, w której pojawią się pierwsze kryształki soli.

Dodać do probówki 2 cm³ wody, odmierzone dokładnie za pomocą pipety i powtórzyć ogrzewanie w łaźni wodnej aż do całkowitego rozpuszczenia się soli. Probówkę umieścić ponownie w statywie i mieszając delikatnie termometrem jej zawartość odnotować temperaturę, w której pojawią się pierwsze kryształki soli. Powtórzyć cykl ogrzewania i ochładzania probówki dodając kolejno 3 cm³, 5 cm³ i ponownie 5 cm³ wody.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Zanotować kolejne temperatury początku krystalizacji soli?*

Dane:

masa odważonej soli: g

temperatura początku krystalizacji:

1)z 5 cm³ H₂O: °C

2)z 7 cm³ H₂O: °C

3)z 10 cm³ H₂O: °C

4)z 15 cm³ H₂O: °C

5)z 20 cm³ H₂O: °C

- *Sporządzić wykres rozpuszczalności KNO₃ w wodzie (gramy KNO₃/100g H₂O, przyjąc $d=1 \text{ g/cm}^3$) w funkcji temperatury;*
- *Analizując przygotowany wykres określ czy proces rozpuszczania KNO₃ jest endo- czy egzoenergetyczny;*
- *Na podstawie przygotowanego wykresu określić rozpuszczalność KNO₃ w wodzie:*

w 40°C, w gramach KNO₃/100g H₂O

w 50°C, w procentach wagowych (w stosunku do masy roztworu),

w 60°C, podając ułamek molowy soli.

Doświadczenie 8.4.11. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności.

Uwagi: Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru oraz przeprowadzić (w razie potrzeby) jego kalibrację stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe.

Materiały i odczynniki: 0,05M roztwór soli o składzie MX₂; 1,0M* roztwór wodorotlenku sodu (NaOH).

Wykonanie: W zlewce o pojemności 250 cm³ umieścić 100 cm³ 0,050M roztworu soli typu MX₂, w roztworze zanurzyć elektrodę na głębokości około 3 cm i włączyć mieszadło magnetyczne. Po upływie kilku minut wykonać pomiar pH roztworu. Następnie wykonać miareczkowanie roztworu w zlewce (nie wyjmując elektrody) zasadą sodową (NaOH) o znanym stężeniu.

*W celu uniknięcia zbytniego rozcieńczenia roztworu należy stosować zasadę o stężeniu 1,0M lub większym, tak aby na miareczkowanie zużyć 10-11 cm³ roztworu



NaOH. Roztwór zasady należy dodawać stosując biuretę o pojemności 25 cm³. Podczas miareczkowania roztwór MX₂ powinien być intensywnie mieszany. Roztwór zasady początkowo dodawać porcjami po 0,1 cm³ (5 porcji), a następnie porcjami po ok. 1 cm³. Wartości pH roztworu należy odczytać po ustabilizowaniu się wskazań pehametru.

Dane pomiarowe umieścić w tabeli według wzoru:

Nr	V _{NaOH} [cm ³]	V _x =V _a +V _{NaOH} [cm ³]	pH	[OH ⁻] [mol/dm ³]	[M ²⁺] [mol/dm ³]	I _r	pl _r *
1	0	100		-	-	-	-
2	0,1	100,1					
.							

gdzie: V_a jest objętością roztworu soli metalu MX₂ (100,0 cm³), V_x - sumaryczną objętością roztworu.

* - wartości iloczynu rozpuszczalności obliczyć dla wybranych punktów z przedziału <B, C> (wykres)

Po skończeniu pomiarów należy wyjąć z roztworu elektrodę, opłukać ją wodą destylowaną i umieścić w przeznaczony do tego celu zlewce.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Wyniki pomiarów nanieść na wykres w układzie $pH = f(V_{zasady})$, gdzie V_{zasady} - objętość dodanego roztworu NaOH w cm³;
- Na podstawie wzorów (2) i (3) obliczyć wartość iloczynu (3) i (2) rozpuszczalności wodorotlenku M(OH)₂ dla 5 punktów w zakresie między punktami B i C oraz wartość średnią.

Informacje dodatkowe: Celem ćwiczenia jest wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności wodorotlenków metali dwuwartościowych metodą pehametryczną. Równowagę panującą w roztworze wodnym pomiędzy osadem trudno rozpuszczalnego wodorotlenku a jonami wodorotlenowymi obecnymi w roztworze można przedstawić równaniem:



Iloczyn rozpuszczalności opisujący powyższą równowagę można wyrazić następującym wzorem:

$$I_r = a_{M^{2+}} \cdot a_{OH^{-}}^2$$

a przy stałej sile jonowej:

$$I_r = [M^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 = [M^{2+}] \cdot (K_w/[H^{+}])^2 \quad (2)$$

Aby znaleźć wartość iloczynu rozpuszczalności M(OH)₂ należy określić eksperymentalnie wartości równowagowe [M²⁺] i [OH⁻].

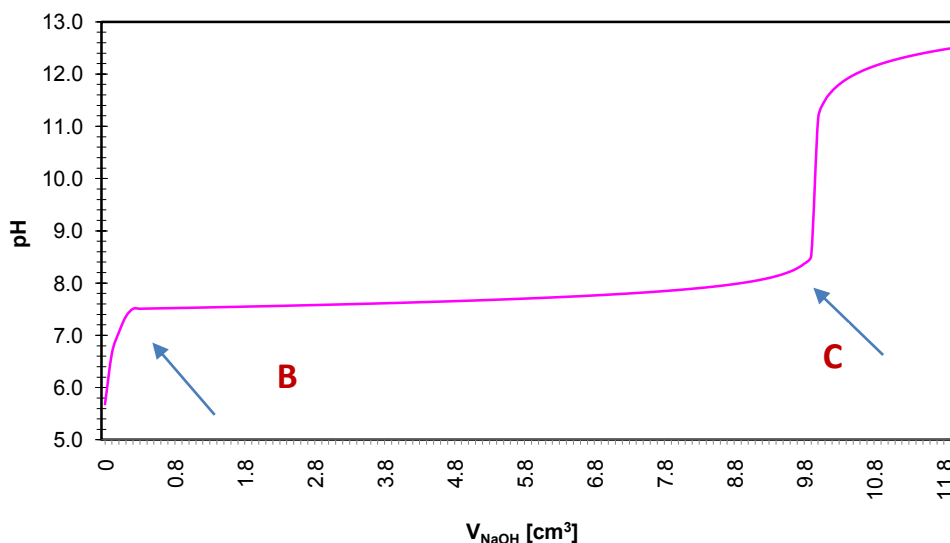
Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności polega na miareczkowaniu roztworu soli metalu (MX₂) o znanym stężeniu roztworem mocnej zasady o znanym stężeniu



z jednoczesnym pomiarem pH. Krzywą miareczkowania należy przedstawić na wykresie w układzie pH - V_{NaOH} (V_{NaOH} - objętość dodawanej zasady w cm^3).

W początkowym okresie miareczkowania pH roztworu wzrasta liniowo w związku ze zwiększaniem się stężenia jonów OH^- . W tym zakresie pH nie obserwuje się powstawania osadu wodorotlenku.

Wytrącanie wodorotlenku $\text{M}(\text{OH})_2$



Gdy stężenie jonów OH^- w roztworze osiągnie taką wartość, że iloczyn jonowy $[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ stanie się równy iloczynowi rozpuszczalności, zaczyna wytrącać się osad (punkt B). Od tej chwili pH prawie się nie zmienia, gdyż dodawana zasada zużywa się na wytrącanie $\text{M}(\text{OH})_2$. Niewielki wzrost pH spowodowany jest zmniejszaniem się w roztworze stężenia jonów $[\text{M}^{2+}]$, co powoduje konieczność wzrostu stężenia jonów OH^- , aby iloczyn jonowy $[\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ stale był równy I_r . Gdy stężenie jonów M^{2+} w roztworze staje się małe, ilość wytrącanego osadu gwałtownie maleje i większość dodawanych jonów OH^- pozostaje w roztworze - pH ponownie zaczyna szybko rosnąć (punkt C). Wielkością mierzoną potencjometrycznie w doświadczeniu jest $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, a nie $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Natomiast w doświadczeniu mierzy się stężenie jonów M^{2+} , a nie ich aktywność. Jednak otrzymana wartość I_r niewiele różni się od I_r dla siły jonowej równej zero i jest z dobrą dokładnością stała (dzięki temu, że siła jonowa roztworu w czasie wytrącania osadu ulega niewielkiej zmianie).

W zakresie pomiędzy punktami B i C aktualne stężenie $[\text{M}^{2+}]_x$ można obliczyć odejmując od początkowej liczności tych jonów ($n_{\text{M}(\text{A})}$) licznosc, która przeszła do osadu, równą połowie licznosci zasady dodanej od punktu B.

$$[\text{M}^{2+}]_x = \frac{[\text{M}^{2+}]_A \cdot V_A - \frac{n_{\text{OH}(x)} - n_{\text{OH}(B)}}{2}}{V_x} \quad (3)$$



Tak więc po każdej dodanej porcji zasady, mierząc pH roztworu, można obliczyć wartość I_r .

Doświadczenie 8.4.12. Sporządzanie i badanie właściwości roztworów przesyconych.

Materiały i odczynniki: stały siarczan(VI) sodu (Na_2SO_4).

Wykonanie: Do dwóch suchych probówek wsypać po 1 cm^3 Na_2SO_4 . Następnie do obu probówek dodać po 1 cm^3 wody. Obie probówki ogrzewać w łaźni wodnej. Po całkowitym rozpuszczeniu się osadów probówki pozostawić w statywie do ostygnięcia (w czasie studzenia roztwory nie powinny być mieszane, wstrząsane, itp.). Po ostygnięciu probówek, do jednej dodać kryształek Na_2SO_4 ; w drugiej probówce zapoczątkować krystalizację pocierając wewnętrzną ściankę probówki bagietką.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Jakie czynniki sprzyjają powstawaniu roztworów przesyconych?*



9. Związki kompleksowe.

9.1. Wprowadzenie.

Związki złożone z atomu centralnego, zazwyczaj atomu metalu, i połączonych z nim innych atomów lub grup atomów (ligandów) nazywamy *związkami koordynacyjnymi*, *związkami kompleksowymi* lub *kompleksami*. Związki koordynacyjne mogą występować jako jony kompleksowe ujemne, jak $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{CoCl}_6]^{3-}$, jony dodatnie jak $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, a także jako obojętne kompleksy, np. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Bez względu na to czy kompleks jest jonem czy cząsteczką obojętną, jednostkę koordynacyjną składającą się z atomu centralnego i ligandów przy zapisie należy wyodrębnić przez umieszczenie jej w nawiasie kwadratowym. Sumaryczny ładunek jednostki koordynacyjnej (kompleksu) jest równy sumie ładunków atomu centralnego i ligandów tworzących kompleks.

Atom centralny jest tym atomem w kompleksie, który zajmując pozycję centralną wiąże inne atomy lub grupy atomów. Atomami centralnymi w $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{CoCl}_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ są więc odpowiednio atomy: żelaza, kobaltu, niklu, srebra i platyny. Wiązanie pomiędzy atomem centralnym a ligandem nazywamy *wiązaniem koordynacyjnym*. Utworzenie wiązania koordynacyjnego jest możliwe gdy ligand rozporządza wolnymi parami elektronowymi, a atom centralny pustymi orbitalami atomowymi, które mogą te pary przyjąć. Z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Lewisa ligand (donor pary lub par elektronowych) jest zasadą. Atom centralny (akceptor par elektronowych) jest kwasem. I tak np. w jonie kompleksowym $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ jon Fe^{3+} jest kwasem Lewisa, natomiast każdy ligand (jon NCS^-) jest zasadą Lewisa.

Tabela 9.1. Przykłady ligandów chylatowych.

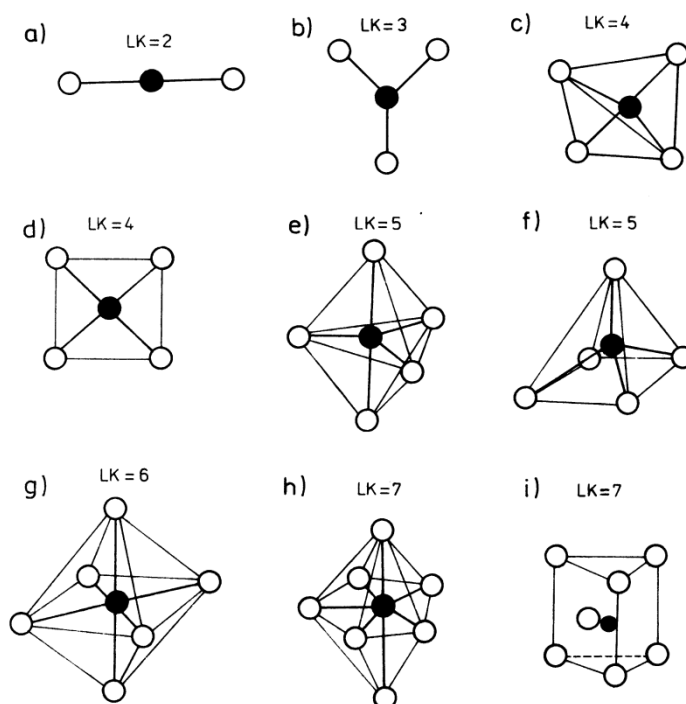
nazwa	wzór (*)	oznaczenie
Etylenodiamina		en
jon szczawianowy (C_2O_4) ²⁻		ox
jon acetyloacetonianowy		acac
jon kwasu etylenodiaminatetraoctowego		EDTA

(*) pary elektronowe tworzące wiązania koordynacyjne wskazano za pomocą dwukropka umieszczonego we wzorach strukturalnych ligandów



Ligandami mogą być zarówno cząsteczki obojętne (NH_3 , H_2O , CO , en) jak i aniony (Cl^- , F^- , Br^- , CN^- , SCN^- , ox^{2-} , acac $^-$) dostarczając jednego, dwu lub więcej atomów donorowych do utworzenia wiązania koordynacyjnego. Ligandy posiadające jeden atom donorowy nazywamy monodentnymi (monopodstawnymi). W przypadku gdy ligand koordynuje do atomu centralnego używając równocześnie dwu lub więcej atomów donorowych mówimy o *ligandach chelatowych* lub *kleszczowych*, a proces koordynacji nazywamy chelatowaniem.

Liczbę atomów donorowych połączonych bezpośrednio z atomem centralnym nazywamy *liczbą koordynacji* lub *liczbą koordynacyjną* (L.K). Kompleksy o liczbie koordynacji 6 są najczęściej spotykanymi kompleksami jonów metali grup przejściowych. Liczba koordynacji 4 jest również często spotykana, szczególnie w kompleksach jonów metali przejściowych o dużej liczbie elektronów na orbitalach typu d. Związki o L.K = 4 spotyka się też w kompleksach kationów grup głównych np. $[\text{AlF}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$. Liczba koordynacji 2 spotykana jest gdy jonami centralnymi są Ag^+ czy Au^+ , np. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Związki kompleksowe o większych liczbach koordynacji (7, 8, 9) spotykane są rzadziej, wtedy gdy atomy centralne wykazują duże rozmiary (cięższe pierwiastki s-elektronowe).



Rysunek. 9.1. Typowe geometrie koordynacyjne.

Ogólnie przyjmuje się, że atomy liganda związane bezpośrednio z atomem centralnym określają wielościan koordynacyjny wokół tego atomu. Tak więc jony $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ i $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ są jonami oktaedrycznymi, jon $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ jest jonem tetraedrycznym, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ jest jonem płaskim kwadratowym a jon $[\text{HgI}_3]^-$ ma otoczenie trygonalne.



9.1.1. Nazewnictwo związków kompleksowych.

(a) Przy zapisie wzorów chemicznych związków kompleksowych atom centralny wymienia się jako pierwszy. Ligandy zapisuje się w kolejności: ligandy anionowe ułożone w porządku alfabetycznym, ligandy obojętne w porządku alfabetycznym. Wzór całego kompleksu zamyka się w kwadratowych klamrach. Jeśli ligandy są wieloatomowe ich wzory zamyka się w nawiasach okrągłych. Istnieje zwyczaj przedstawiania wzoru liganda tak, aby jego atom donorowy był najbliżej atomu centralnego, np. w przypadku jonu tiocyjanianowego: SCN^- , który może koordynować jako jon $:\text{SCN}^-$ i $:\text{NCS}^-$ odpowiednio: $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ i $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Jeśli podaje się wzór jonu kompleksowego bez towarzyszącego mu przeciw-jonu, ładunek jonu pisze się na zewnątrz klamry kwadratowej jako prawy górny wskaźnik, np. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Można wskazać stopień utlenienia atomu centralnego za pomocą cyfry rzymskiej umieszczonej jako prawy górny wskaźnik przy symbolu pierwiastka, np. $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Wzór zapisujemy bez odstępów pomiędzy symbolami lub wzorami poszczególnych jonów.

(b) Podając nazwę kompleksu ligandy wymienia się w porządku alfabetycznym przed nazwą atomu centralnego bez względu na ładunek liganda. Do wskazania liczby ligandów w otoczeniu atomu centralnego stosuje się proste przedrostki: di-, tri-, tetra-, penta-, hekso-, np. $[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$: jon pentaakwafluorożelaza(III), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, jon diakwatetraaminaniklu(II), $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: tetrachloropalladan(II). Stopień utlenienia atomu centralnego wskazuje się przez dołączenie do nazwy atomu centralnego liczby utlenienia pisanej cyframi rzymskimi. Liczbę tą umieszcza się w nawiasie okrągłym. Przedrostki bis-, tris-, tetrakis stosuje się przy wyrażeniach złożonych lub jako przedrostki zwielokrotniające. Wtedy nazwę, która ma być mnożona umieszcza się w nawiasie, np. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2]$: dichlorobis(metyloamina)platyna(II). Nie zostawia się odstępów pomiędzy liczbą utlenienia a resztą nazwy.

(c) Nazywając kompleksy anionowe do nazwy atomu centralnego dodajemy końcówkę –an, np. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: heksacyjanożelazian(II); $[\text{PtCl}_4]^{2-}$: tetrachloroplatynian(II).

W kompleksach kationowych podaje się niezmienną nazwę jonu centralnego, np. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: jon heksaakwamiedzi(II), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: jon heksaakwachromu(III).

W kompleksach obojętnych nazwa kationu nie odmienia się, np. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$: diaminadichloroplatyna(II), $[\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$: triakwatritiocyjanianożelazo(III).

Nazwy ligandów anionowych w kompleksach kończą się na –o. Nazwy ligandów obojętnych lub kationowych stosuje się bez zmiany i umieszcza w nawiasach. Wyjątek stanowią akwa, amina, karbonyl i nitrozył.

Tabela 9.2. Nazwy wybranych ligandów nieorganicznych.

OH^-	hydrokso	Cl^-	chloro
O^{2-}	okso (oksydo)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	szczawiano
S^{2-}	tio (sufido)	H_2O	akwa
CN^-	cyjano	NH_3	amina
NCS^-	tiocyjaniano	CO	karbonyl



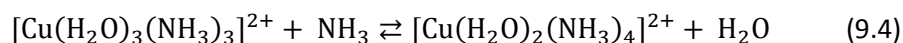
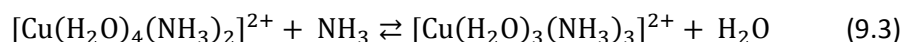
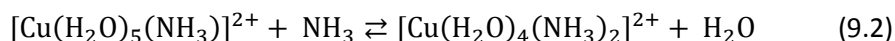
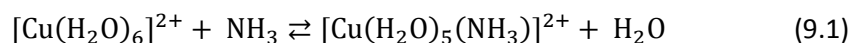
Tabela 9.3. Przykłady wzorów i nazw kompleksów.

Wzór	Nazwa
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	jon heksaaminakobaltu(II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	chlorek heksaaminakobaltu(III)
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^+$	jon pentaaminachlorokobaltu(II)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	jon diakwatetraaminakobaltu(II)
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	tetrachlorokobaltan(II)
$[\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$	heksacyjanożelazian(II) potasu
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$	diaminatetrtiocyanianochromian(III)
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	tetratiocyanianokobaltan(II) potasu
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	tetratiocyanianortęcian(II)
$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	triakwatrichlorochrom(III)
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$	tetrachloropalladan(II) potasu
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	jon tris(etylenodiamina)niklu(II)

9.1.2. Równowagi związków kompleksowych w roztworach wodnych.

W wodzie jony metali występują wyłącznie w postaci uwodnionej jako akwakationy ($\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}$). Liczba związanych cząsteczek wody determinowana jest przez liczbę koordynacji typową dla danego kationu. Tworzenie się jonów kompleksowych w roztworze jest stopniową wymianą cząsteczek H_2O z otoczenia koordynacyjnego atomu centralnego na inne ligandy. Ustala się przy tym szereg równowag zależnych od stężenia wprowadzanego liganda.

Gdy do roztworu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dodajemy stężony amoniak podstawienie cząsteczek amoniaku odbywa się przez stopniową eliminację cząsteczek wody z akwakompleksu:



Wszystkie przedstawione wyżej równowagi są ze sobą ściśle powiązane co oznacza, że zakłócenie jednej z nich powoduje zakłócenie pozostałych. Jon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pozostaje w równowadze nie tylko z jonem $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$ ale również z amoniakiem i wodą oraz z pozostałymi jonami kompleksowymi: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Dodanie stosunkowo niewielkiej ilości amoniaku do roztworu zawierającego jony $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ powoduje, że tworzą się głównie jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$. Dodawanie kolejnych porcji amoniaku przesuną stan równowagi reakcji następczych (9.1-9.4) w kierunku tworzenia $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Przy założeniu że stężenie wody jest stałe, *stopniowe stałe trwałości* dla kompleksów powstających w reakcjach (9.1-9.4) można wyrazić następująco:



$$K_1 = \frac{\{[Cu(H_2O)_5(NH_3)]^{2+}\}}{\{[Cu(H_2O)_6]^{2+}\}\{[NH_3]\}}; \quad K_1 = 1,4 \cdot 10^4 \quad (9.5)$$

$$K_2 = \frac{\{[Cu(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}\}}{\{[Cu(H_2O)_5(NH_3)]^{2+}\}\{[NH_3]\}}; \quad K_2 = 3,1 \cdot 10^3 \quad (9.6)$$

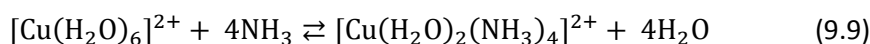
$$K_3 = \frac{\{[Cu(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+}\}}{\{[Cu(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}\}\{[NH_3]\}}; \quad K_3 = 8,0 \cdot 10^2 \quad (9.7)$$

$$K_4 = \frac{\{[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}\}}{\{[Cu(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+}\}\{[NH_3]\}}; \quad K_4 = 1,35 \cdot 10^2 \quad (9.8)$$

Wyrażenia w nawiasach klamrowych odpowiadają stężeniom molowym odpowiednich jonów kompleksowych, akwajonu metalu i liganda.

Im wyższa jest wartość liczbowa stałej równowagi dla danej reakcji tym większe jest stężenie powstającego kompleksu, a więc jego trwałość. Porównując stałe K_1 , K_2 , K_3 i K_4 można łatwo zauważyć, że z atomem centralnym najsilniej związany jest pierwszy ligand, kolejne ligandy wiązane są coraz słabiej. Główną przyczyną zmniejszania się stałych trwałości w miarę przyłączania kolejnych ligandów są względy statystyczne.

Jeśli rozpatrzyć równowagę opisaną reakcją sumaryczną:



to wówczas stałą równowagi dla tej reakcji można zapisać jako:

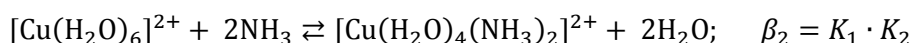
$$\beta_4 = \frac{\{[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}\}}{\{[Cu(H_2O)_6]^{2+}\}\{[NH_3]\}^4} \quad (9.10)$$

Stałą β_4 nazywamy *skumulowaną stałą trwałości*. Można ją wyznaczyć mnożąc przez siebie stronami wyrażenia (9.5-9.8). Otrzymujemy wówczas $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ (9.10).

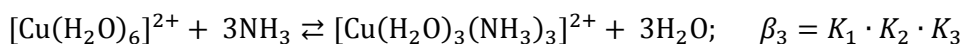
Ogólnie stałe β_i można wyrazić jako:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M_{(aq)}][L_i]^i} \quad (9.11)$$

W naszym przykładzie dla reakcji (9.1) skumulowana stała trwałości $\beta_1 = K_1$, dla reakcji:



dla reakcji:



W literaturze skumulowane stałe trwałości podawane są najczęściej w postaci $\log\beta_i$. Porównując ze sobą stałe trwałości dwóch różnych kompleksów o takim samym atomie centralnym można przewidzieć, który z nich będzie trwalszy w danych warunkach. Na przykład skumulowane stałe trwałości $\log\beta_i$ dla kompleksów $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ i $[FeF_3(H_2O)_3]$ wynoszą odpowiednio $\log\beta_6 = 6$ i $\log\beta_3 = 12$. Oznacza to, że po wprowadzeniu do roztworu zawierającego jony $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ odpowiedniej ilości jonów F^- (np. przez dodanie stałego NH_4F) kompleks ten ulegnie niemal całkowitej



przemianie w kompleks $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Efekt ten jest łatwy do zaobserwowania, ponieważ jon $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ daje zabarwienie krwistoczerwone, natomiast kompleks $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ wykazuje bardzo słabe zabarwienie (jest praktycznie bezbarwny).

Kompleksy chelatowe charakteryzują się znacznie większą trwałością niż kompleksy z ligandami prostymi. Jest to w znacznym stopniu związane z korzystną zmianą entropii odpowiadającą usunięciu ze sfery koordynacyjnej atomu centralnego ligandów niechelatujących, np. wody. Jako przykład może posłużyć reakcja chelatacji jonu nikiel(II) przez sześciokleszczowy ligand EDTA:



Równanie pokazuje, że liczba cząsteczek po reakcji jest wyraźnie większa niż przed reakcją. W czasie reakcji maleje więc stopień uporządkowania układu, a więc wzrasta jego entropia.

EDTA tworzy bardzo trwałe kompleksy z większością jonów metali, nawet z takimi jonami jak Ca^{2+} ($\log\beta_1 = 10,70$) czy Mg^{2+} ($\log\beta_1 = 8,69$). Ta właściwość powoduje, że EDTA wykorzystywany jest w chemii analitycznej, m.in. w analizie miareczkowej: kompleksometrii. EDTA stosowany jest też w medycynie do wiązania jonów metali, które w organizmie człowieka mogą występować w toksycznych ilościach. Dodaje się go również do żywności jako środek ograniczający dostęp szkodliwych bakterii do metali, co zapobiega psuciu się żywności.

9.2. Literatura.

- [1] Cieślak-Golonka M., Starosta J., Wasielewski M., Wstęp do chemii koordynacyjnej, Wyd. PWN 2010
[2] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2010.
[3] Nomenklatura chemii nieorganicznej, Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1998.

9.3. Pytania kontrolne.

- Podaj nazwy następujących związków i jonów kompleksowych: $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{FeF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
- Napisz wzory chemiczne następujących jonów i związków kompleksowych:
 - jon pentaakwadiwodorofosforanożelaza(III),
 - diaminatetratiocyjanianochromian(III) sodu,
 - dicyjanosrebrzan(I),
 - chlorek diakwatetraaminakobaltu(III),
 - jon diaminasrebra(I),
 - jon heksaaminakobaltu(III),
 - diaminadichloroplatyna(II),
 - triakwatrifluorożelazo(III).
- Podaj liczbę koordynacji atomów centralnych w następujących jonach i związkach kompleksowych: $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{CoCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$, $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^+$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.



4. Oblicz wyrażenie na skumulowaną stałą trwałości $\log\beta_2$ dla jonu kompleksowego $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ wiedząc, że w układzie zawierającym jony Ag^+ , do którego dodano stężony amoniak, powstają dwa jony kompleksowe następujące: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ i $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ o stałych trwałości odpowiednio $K_1 = 2,5 \cdot 10^3$ i $K_2 = 1 \cdot 10^4$.

5. Skumulowane stałe trwałości β_2 dla jonów $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ wynoszą odpowiednio $1,62 \cdot 10^7$ i $1 \cdot 10^{27}$. Który z jonów kompleksowych będzie dominować w roztworze zawierającym jony $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jeżeli do niego dodano nadmiar jonów CN^- ?

9.4. Wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 9.4.1. Barwy akwakompleksów i aminakompleksów.

Materiały i odczynniki: stały siarczan(VI) kobaltu(II) (CoSO_4); stały siarczan(VI) nikielu(II) (NiSO_4); stały siarczan(VI) miedzi(II) (CuSO_4); stały siarczan(VI) cynku(II) (ZnSO_4); 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); 6,0M roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Wykonanie: W czterech suchych probówkach umieść po kilka kryształków bezwodnych soli CoSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 i ZnSO_4 . Do każdej probówki z solą dodaj 1 cm^3 wody destylowanej i kilka kropli H_2SO_4 . (*). Zawartość probówek wymieszaj, aż do rozpuszczenia soli. Następnie do każdej z probówek dodaj porcjami roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w ilości wystarczającej do całkowitego wytrącenia, a następnie całkowitego roztworzenia powstającego osadu. Po każdej porcji dodanego amoniaku zawartość probówek dokładnie wymieszaj.

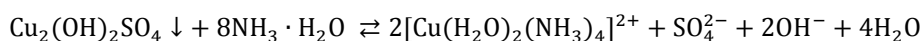
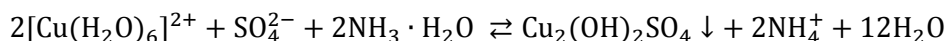
Analiza doświadczenia i wnioski

- Zaobserwować zmianę barwy przy przejściu od soli bezwodnej do uwodnionej;
- Zanotuj barwy roztworu w każdej probówce;
- Zwrócić uwagę na stopniową zmianę barwy roztworu w probówce zawierającej $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (**);
- Zapisz nazwy powstających amina kompleksów;
- Zapisz reakcje chemiczne:
 - ✓ Dysocjacji elektrolitycznej badanych soli w roztworach wodnych
 - ✓ Wytrącania osadów wodorotlenosoli $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ w roztworach amoniaku
 - ✓ Roztworzenia osadów $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ i $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ w nadmiarze amoniaku
 - ✓ Otrzymywania aminakompleksów z akwajonów kobaltu(II), nikielu(II), miedzi(II) i cynku(II)
 - ✓ przy założeniu, że do roztworów dodano stężony roztwór amoniaku w nadmiarze wystarczającym do natychmiastowego utworzenia odpowiednich jonów kompleksowych;
- Uzupełnij tabelę wpisując odpowiednie wzory chemiczne i barwy związków.

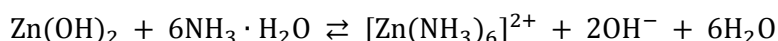
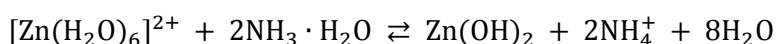
sól bezwodna	barwa	akwajon	barwa	aminakompleks	barwa
NiSO_4					
CuSO_4					
ZnSO_4					
CoSO_4				$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	
				$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	



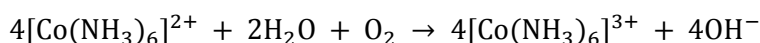
Informacje dodatkowe: Dodanie stosunkowo małej ilości rozcieńczonego roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w którym obecne są akwajony miedzi(II), kobaltu(II) i niklu(II) prowadzi do reakcji konkurencyjnej względem reakcji kompleksowania. Wytrąca się osad wodorotlenosoli, który następnie roztwarza się w nadmiarze amoniaku np.:



Dodanie roztworu amoniaku do roztworu zawierającego $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ powoduje wytrącanie osadu $\text{Zn}(\text{OH})_2$, który roztwarza się w nadmiarze amoniaku:



(*) Jony $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ i $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ są kationami słabych zasad. Aby uniknąć ich hydrolizy roztwór należy zakwasić kilkoma kroplami H_2SO_4 . (**) Jon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ jest bardzo nietrwały. Na powietrzu utlenia się do jonu heksaaminakobaltu(III).



Doświadczenie 9.4.2. Maskowanie jonów.

Materiały i odczynniki: 0,3M roztwór chlorku żelaza(III) (FeCl_3); 0,5M roztwór chlorku kobaltu(II) (CoCl_2); stały tiocyjanian potasu (KSCN); stały fluorek amonu (NH_4F); alkohol izoamylowy ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$).

Wykonanie:

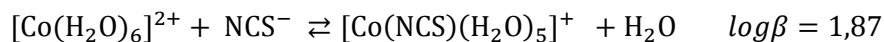
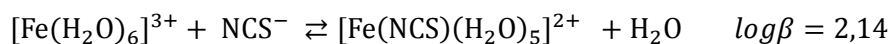
Probówka (1)

W probówce umieścić 1-2 krople 0,3M roztworu FeCl_3 . Dodać szczyptę stałego KSCN. Zawartość probówki dokładnie wymieszać. Następnie do probówki zawierającej $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ dodać (do odbarwienia roztworu) stały NH_4F – ponownie dokładnie wymieszać.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zaobserwować zmiany barwy roztworu po dodaniu KSCN i NH_4F ;
- W jakiej formie związane są jony żelaza(III)?
- Probówkę z zawartością zachować do porównania.

Informacje dodatkowe: Reakcje kompleksowania pozwalające zamaskować jony przeszkadzające stosowane są w celu zwiększenia selektywności odczynników stosowanych w reakcjach analitycznych. Są one przykładem jednego z ważniejszych zastosowań związków kompleksowych chemii analitycznej. Maskowanie jonu przeszkadzającego polega na przeprowadzeniu go w wyniku reakcji kompleksowania z odpowiednim ligandem w odpowiednio trwałą kompleks. Związany w tej postaci jon jest niezdolny do reakcji zakłócającej prawidłowy przebieg reakcji wykrywania innego jonu. Zarówno jon $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ jak i $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ reagują w środowisku wodnym z tiocyjanianem potasu dając barwne jony kompleksowe. Dla uproszczenia podano tylko te formy kompleksowe, których stężenia w warunkach eksperymentu są najwyższe. Zwróć uwagę, że ich stałe trwałości $\log \beta_1$ są zbliżone:



Jony F^- reagują z $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dając bezbarwny jon kompleksowy bardziej trwały niż jon $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Pozwala to wykryć jony kobaltu(II) w obecności jonów żelaza(III) za pomocą reakcji z tiocyjanianem potasu

Probówka (2)

W probówce umieścić 4-5 kropli 0,5M roztworu CoCl_2 . Dodać ostrożnie szczyptę stałego KSCN . Do probówki zawierającej $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ dodać alkohol izoamylowy w takiej ilości aby warstwa organiczna w probówce miała wysokość ok. 0,5 cm. Energicznie wymieszać zawartość probówki.

Analiza doświadczenia i wnioski

- Zaobserwować zmiany barwy roztworu;
- W jakiej formie związane są jony kobaltu(II)?
- Probówkę z zawartością zachować do porównania.

Probówka (3)

W probówce zmieszać 1-2 krople roztworu FeCl_3 i 4-5 kropli roztworu CoCl_2 , dodać 2 cm^3 wody oraz dodać szczyptę stałego KSCN . Dodać alkoholu izoamylowego (tyle aby warstwa organiczna w probówce miała wysokość ok. 0,5 cm) aby wykryć obecność jonów $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Zawartość probówki dokładnie wymieszać. Następnie dodać stałego NH_4F (do odbarwienia warstwy wodnej w probówce).

Analiza doświadczenia i wnioski

- Na czym polega maskowanie jonów?
- Zapisz równania reakcji chemicznych jakie zachodzą w probówce (3);
- Uzupełnij poniższą tabelę wpisując odpowiednie nazwy i barwy związków kompleksowych.

jon kompleksowy	nazwa	barwa
$[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$		
$[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$		
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$		
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$		

Informacje dodatkowe: Alkohol izoamylowy ułatwia wymianę cząsteczek wody w otoczeniu $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ na jony SCN^- , co prowadzi do powstania pewnej ilości trwałych jonów $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ($\log\beta_4=7,94$)

Doświadczenie 9.4.3. Związki kompleksowe żelaza(III).

Materiały i odczynniki: stały 9 hydrat azotanu(V) żelaza(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); stały chlorek sodu (NaCl); stały fluorek amonu (NH_4F); heksacyjanożelazian(II) potasu ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); 85% roztwór kwasu fosforowego(V) (H_3PO_4); 2,0M roztwór kwasu azotowego(V) (HNO_3); 1,0M roztwór tiocyjanianu potasu (KSCN).

Wykonanie: (Doświadczenie należy wykonać w zlewce o poj. co najmniej 250 cm^3). Do zlewki dodaj szczyptę stałego $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a następnie rozpuść sól w 100 cm^3



wody. Porównaj barwę roztworu z danymi zamieszczonymi w tabeli poniżej. Następnie dodaj kilka kropeł 2,0M HNO₃ aby cofnąć hydrolizę [Fe(H₂O)₆]²⁺. Na podstawie wartości stałych logβ₁ (tabela) ustal w jakiej kolejności do roztworu powinny być dodawane: NaCl, NH₄F, KNCS, i H₃PO₄ tak aby otrzymać wszystkie jony kompleksowe X⁻ umieszczone w tabeli.

jon	logβ ₁	barwa
[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺		żółto-czerwony
Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺		bezbarwny
[FeCl(H ₂ O) ₅] ²⁺	0,63	żółty
[FeF(H ₂ O) ₅] ²⁺	5,16	bezbarwny
[Fe(NCS)(H ₂ O) ₅] ²⁺	2,14	czerwony
[Fe(H ₂ PO ₄)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,33	bezbarwny

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zapisz równania zachodzących reakcji
- Jak musiały zmieniać się stałe logβ₁ dla kolejnych jonów kompleksowych aby reakcje te można było przeprowadzić?
- Uzupełnij tabelę. Uszereguj wszystkie związki kompleksowe żelaza(III) w kolejności zgodnej z kolejnością przeprowadzania kolejnych reakcji wymiany.

Kompleks	Nazwa	logβ ₁	Barwa
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺			
.....

Doświadczenie 9.4.4. Rozkład jonu kompleksowego.

Materiały i odczynniki: roztwór siarczanu diakwatetraaminamiedzi(II) z pierwszego doświadczenia; 2,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄); 0,5M roztwór AKT (amid kwasu tiooctowego: CH₃CSNH₂).

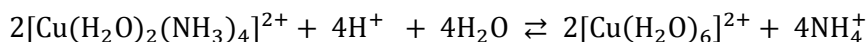
Wykonanie: Roztwór siarczanu diakwatetraaminamiedzi(II) należy rozdzielić do dwóch probówek. Do pierwszej probówki dodawaj kroplami kwas siarkowy, tak długo aż roztwór uzyska barwę charakterystyczną dla jonu [Cu(H₂O)₆]²⁺. Do drugiej probówki dodaj 5 kropli roztworu AKT. Probówkę ogrzewaj na łaźni wodnej aż do zaobserwowania zmian.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zapisz równania zachodzących reakcji chemicznych, zanotuj obserwacje;
- Jaką barwę powinien mieć po zakończeniu reakcji roztwór w pierwszej probówce?

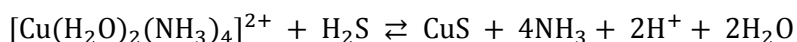


Informacje dodatkowe: Jeśli do roztworu zawierającego jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ wprowadzimy jony wodorowe będzie zachodzić reakcja:

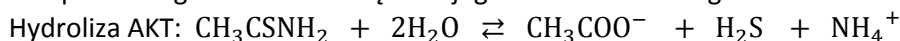


Rozkład jonu kompleksowego następuje tu w wyniku związania ligandów, jakimi są cząsteczki amoniaku w jony amonowe, które nie dysponują wolnymi parami elektronowymi.

Dodanie do roztworu zawierającego $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jonów S^{2-} pochodzących z dysocjacji H_2S prowadzi z kolei do wytrącenia trudnorozpuszczalnego siarczku miedzi(II) (czarny osad).



W tym przypadku powstanie trudnorozpuszczalnej soli powoduje rozkład jonu kompleksowego na skutek związania jego atomu centralnego.



Doświadczenie 9.4.5. Powstawanie związków kompleksowych HgI_x („tornado”).

Uwagi: Sole rtęci są silnie trujące !!! Po zakończeniu ćwiczeń związki przenieść do specjalnego pojemnika na metale ciężkie!

Materiały i odczynniki: 0,1M roztwór azotanu(V) rtęci(II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$); 1,0M roztwór jodku potasu (KI); rozcieńczony roztwór jonów siarczkowych (S^{2-}); mieszadło magnetyczne (wskazany zestaw z podświetleniem dna); biureta.

Wykonanie: Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy umocować biuretę w statywie. Biuretę napełnić 50 cm^3 roztworu KI. Zlewkę 4 dm^3 ustawić na mieszadle magnetycznym, włożyć do zlewki mieszadło i dodać $3,5 \text{ dm}^3$ wody destylowanej oraz 35 cm^3 0,1M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Następnie należy uregulować obroty magnesu w zlewce tak aby wytworzyć gładki stożek cieczy (bez turbulencji) o wysokości około 2 cm poniżej poziomu cieczy. Ustawić biuretę tak aby jej wylot znajdował się dokładnie nad centrum stożka, umożliwiając dozowanie roztworu KI wprost do środka stożka. Odczekać ok. 5 minut potrzebne do dokładnego wymieszania roztworu w zlewce. W cylindrze umieścić $10\text{-}15 \text{ cm}^3$ 0,1M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i przygotować pipetkę.

Rozpoczynając eksperyment należy dodać ok. 1 cm^3 roztworu KI z biurety pionowo do stożka roztworu w zlewce. Odczekać kilka sekund i zaobserwować efekt powstania małego „tornado”. Kiedy roztwór jest bezbarwny dodać kolejną porcję 1 cm^3 KI z biurety. Następnie dodawać kolejne porcje 1 cm^3 (5 porcji) KI z biurety obserwując coraz wyraźniejszy efekt „tornado”.

Po dodaniu 5 porcji (5 cm^3 KI), powstający HgI_2 już się nie rozpuszcza i tworzy opalizującą zawiesinę w zlewce.

Następnie dodać porcjami po 5 cm^3 roztwór KI i obserwować ciągłe zmiany koloru i opalescencji roztworu.

Po dodaniu ok. 20 cm^3 KI, osad HgI_2 w zlewce rozpuszcza się tworząc znów klarowny roztwór. Wtedy dodać pipetą jeszcze $2\text{-}3 \text{ cm}^3$ KI do utrzymania nadmiaru jonów I^- .

Następnie za pomocą pipetki dodać do centrum stożka w zlewce 1 cm^3 roztworu



$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (znów powstanie efekt „tornado”). Dodać kolejne 3-5 cm^3 dla wywołania większego efektu.

W celu kontynuowania eksperymentu, należy ponownie dodać roztwór KI z biurety (tym razem po ściance zlewki), co spowoduje powstanie następnego tornado. Gdy po dodaniu KI roztwór w zlewce jest klarowny, można ponownie dodawać (do centrum stożka) pipetką roztwór azotanu(V) rtęci(II) i obserwować powstające zjawiska. Dodawanie na przemian roztworów KI i $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wywołuje rozmaite efekty „tornado”.

„Czarne tornado” –powstaje przy dodawaniu bardzo rozcieńczonego roztworu jonów siarczkowych do stożka w zlewce.

W tym celu do klarownego roztworu w zlewce (po dodaniu KI) należy dodawać za pomocą pipetki rozcieńczony roztwór jonów siarczkowych. Należy unikać nadmiaru jonów S^{2-} . Powstaje czarne tornado, które kończy doświadczenie.

Informacje dodatkowe: W doświadczeniu tym można obserwować efekt powstawania różnych związków kompleksowych jonów rtęci(II) z jonami I^- : $\text{HgI}^+(\text{aq})$, $\text{HgI}_2(\text{aq})$, $\text{HgI}_2(\text{s})$, $\text{HgI}_3^-(\text{aq})$, $\text{HgI}_4^{2-}(\text{aq})$.



10. Preparatyka i metody rozdziału związków nieorganicznych.

10.1. Cykl przemian chemicznych.

Informacje dodatkowe: Metaliczna miedź zostanie poddana następującym przemianom:



Doświadczenia te oprócz aspektów poznawczych mają również na celu opanowanie techniki laboratoryjnej, a w szczególności takich operacji jak nalewanie odczynników z butelek, dekantacja czyli oddzielanie roztworu od substancji stałej przez zlewanie cieczy znad powierzchni osadu, zakładanie sącza z bibuły do lejka, sączenie, przelewanie roztworu ze zlewki na sącze przy pomocy bagietki, rozpuszczanie osadu na sączku, przemywanie i suszenie osadu, ważenie.

Operacje te powinny być wykonane jak najdokładniej, tak aby ilość miedzi odzyskana w ostatnim etapie ćwiczeń była jak najbliższa początkowej. Procentowy odzysk miedzi po przeprowadzeniu jej przez cały cykl przemian może być podstawą oceny wykonanej pracy. W tym celu każdy z ćwiczących może otrzymać próbkę metalicznej miedzi, której masa zostanie podana dopiero po przedstawieniu końcowego wyniku, tj. masy odzyskanej miedzi.

Uzyskanie dobrej wydajności będzie wymagało więc nie tylko dokładnego postępowania według instrukcji, ale również zrozumienia sensu i zasad przeprowadzonych operacji oraz unikania wszelki czynności mogących prowadzić nawet do niewielkich strat miedzi lub jej związków. Szczególnie chodzi tutaj o ostrożne przelewanie i mieszanie roztworów, uważną dekantację, czy przenoszenie osadów. Zatem ćwiczący musi sobie cały czas zdawać sprawę gdzie i w jakiej formie znajduje się miedź oraz unikać jej rozproszenia (np. bagietka służąca do mieszania roztworu powinna cały czas znajdować się w zlewce z roztworem. Nie powinno się jej odkładać na stół laboratoryjny bez uprzedniego starannego opłukania wodą destylowaną). Unikanie tego typu błędów, dokładnie przestrzeganie podanych przepisów jak również ogólnych zasad pracy w laboratorium chemicznym przyczyni się do prawidłowego wykonania poniższych doświadczeń. Doświadczenie „cykl przemian chemicznych” może być wykorzystane jako całość lub też modyfikowane zgodnie z potrzebami a także stanowić dobry sprawdzian umiejętności manualnych i teoretycznych nabytych przez ćwiczącego podczas pracy w laboratorium.

Doświadczenie 10.1.1. Otrzymywanie azotanu(V) miedzi(II).

Materiały i odczynniki: stężony roztwór kwasu azotowego(V) (HNO_3); blaszka miedziana (Cu) ok. 0,400 g.

Wykonanie: Próbkę metalicznej miedzi umieścić w zlewce o pojemności 250 cm^3 i dodawać (**pod wyciągiem!**) po kropli ok. 3 cm^3 stężonego HNO_3 . Jeżeli po 2-3 minutach miedź nie rozтворzy się całkowicie można dodać jeszcze ok. 1 cm^3 kwasu. Po całkowitym rozтворzeniu metalu dodać do zlewki 20 cm^3 wody destylowanej.



Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje;
- Zapisać równania reakcji roztwarzania miedzi w kwasie azotowym(V), stosując zapis cząsteczkowy i jonowy.

Doświadczenie 10.1.2. Otrzymywanie wodorotlenku miedzi(II) z azotanu(V) miedzi(II).

Materiały i odczynniki: roztwór azotanu(V) miedzi(II) otrzymany w doświadczeniu 10.1.1.; 6,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH).

Wykonanie: Do niebieskiego, ostudzonego roztworu azotanu(V) miedzi(II) dodać 100 cm³ wody a następnie dodawać po kropli, ciągle mieszając roztwór 6,0M NaOH (ok. 5 cm³). Aby sprawdzić czy cała miedź przeszła w formę wodorotlenku, gdy wytrącony, błękitny osad opadnie należy dodać jeszcze jedną kroplę NaOH. Jeżeli w miejscu gdzie kropla odczynnika wpadła do roztworu nie wytrąci się osad można przyjąć, że reakcja wytrącania miedzi w postaci Cu(OH)₂ została zakończona, tj. wytrącenie jest całkowite. W przypadku gdy opisana próba da efekt pozytywny należy dodawać NaOH małymi porcjami aż do osiągnięcia całkowitego wytrącenia. Roztwór nad osadem powinien być bezbarwny i mieć odczyn alkaliczny, co należy sprawdzić papierkiem uniwersalnym.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować obserwacje.
- Zapisać równania reakcji otrzymywania wodorotlenku miedzi(II) (zapis cząsteczkowy i jonowy).

Doświadczenie 10.1.3. Otrzymywanie tlenku miedzi(II) przez rozkład termiczny wodorotlenku miedzi(II).

Materiały i odczynniki: osad wodorotlenku miedzi(II) otrzymany w doświadczeniu 10.1.2.; zestaw do sączenia (rozdział 1.).

Wykonanie: Zlewkę z osadem wodorotlenku miedzi(II) ogrzać na płytce metalowej nad płomieniem palnika i utrzymywać w stanie delikatnego wrzenia przez ok. 3 minuty ciągle mieszając zawartość zlewki bagietką.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować zmianę barwy osadu.
- Zapisać równanie reakcji otrzymywania tlenku miedzi(II) w procesie termicznego rozkładu wodorotlenku miedzi(II).

Przygotować zestaw do sączenia. Przystąpić do sączenia wydzielonego czarnego osadu nalewając po bagietce na sączek tyle zawiesiny, aby poziom cieczy nie sięgał wyżej niż 5 mm od górnej granicy sączka. Czynność powtarzać. Resztę osadu pozostałego w zlewce przenieść na sączek strumieniem wody destylowanej z tryskawki. Pozostałości osadu, silnie przywierające do ścianek zlewki można zebrać małym kawałkiem bibuły filtracyjnej, który należy dołączyć do osadu na sączku. Cały osad na sączku przemyć jednokrotnie 10-15 cm³ gorącej wody destylowanej – woda powinna całkowicie przykryć przemywany osad. Odczekać, aż woda całkowicie ścieknie z sączka.



Doświadczenie 10.1.4. Otrzymywanie chlorku miedzi(II) z tlenku miedzi(II).

Materiały i odczynniki: osad tlenku miedzi(II) otrzymany w doświadczeniu 10.1.3.; zestaw do sączenia (rozdział 1.); 6,0M roztwór kwasu solnego (HCl); stężony wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Wykonanie: W małej zlewce przygotować 10 cm^3 HCl. Pod lejek z osadem podstawić czystą zlewkę o pojemności 250 cm^3 . Roztworzyć osad na sączku polewając osad (zaczynając od góry sączka) małymi porcjami kwasu solnego. Jeżeli osad nie roztworzy się całkowicie po dodaniu całej porcji kwasu, to należy kontynuować roztwarzanie osadu wykorzystując do tego celu przesącz. Po zakończeniu roztwarzania należy przemyć sączek niewielkimi porcjami wody z tryskawki, aż do zaniku zielono-żółtego zabarwienia sączka. Przesącz z przemywania sączka zawiera resztki chlorku miedzi(II), należy go zatem zebrać do tej samej zlewki co przesącz otrzymany w czasie roztwarzania CuO w kwasie chlorowodorowym.

W celu upewnienia się, że miedź całkowicie przeszła do roztworu, ostatnią kroplę przesącza pobrać na płytkę porcelanową do reakcji kroplowych. Wkroplić kroplę stężonego roztworu amoniaku. Pojawienie się granatowego zabarwienia świadczy o obecności jonów Cu(II) w przesączu. W przypadku stwierdzenia obecności jonów Cu^{2+} przemyć sączek 4 cm^3 6,0M roztworem HCl i niewielką ilością wody destylowanej.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować barwę przesącza;
- Zapisać równania reakcji roztwarzania tlenku miedzi(II) w kwasie solnym (zapis cząsteczkowy i jonowy);
- Zapisać równanie reakcji jonów miedzi(II) z $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Doświadczenie 10.1.5. Otrzymywanie fosforanu(V) miedzi(II) z chlorku miedzi(II).

Informacje dodatkowe: Ze względu na rozpuszczalność $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ w kwasach, wytrącanie tego osadu należy przeprowadzić w roztworze słabo kwaśnym (tak aby uniknąć jednoczesnego wytrącania $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Ponieważ otrzymany w poprzednim etapie roztwór CuCl_2 jest silnie kwaśny, gdyż zawiera na ogół nadmiar HCl, trzeba go najpierw częściowo zobojętnić. Posługiwanie się papierkiem uniwersalnym jest w tym przypadku utrudnione ze względu na barwę związków miedzi. Można jednak wykorzystać do tego celu właściwości samego roztworu, a konkretnie tworzenie osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w momencie kiedy roztwór staje się lekko alkaliczny. Dodanie następnie niewielkiej ilości kwasu niezbędnej do rozpuszczenia się śladów powstającego wodorotlenku pozwala uzyskać odczyn wymagany do wytrącenia $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Materiały i odczynniki: roztwór chlorku miedzi(II) otrzymany w doświadczeniu 10.1.4.; 6,0M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH); 6,0M roztwór kwasu solnego (HCl); nasycony roztwór fosforanu(V) sodu (Na_3PO_4); zestaw do sączenia (rozdział 1.).

Wykonanie: Roztwór chlorku miedzi(II) należy intensywnie mieszać bagietką i dodawać po kropli 6,0M roztwór NaOH, aż do pojawienia się lekkiego zmętnienia o błękitnym zabarwieniu – $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Następnie ciągle mieszając dodawać po kropli 6,0M roztwór HCl do momentu kiedy błękitne zmętnienie znika od pojedynczej kropli



kwasu. Jeżeli istnieje podejrzenie, że dodano zbyt dużo kwasu całą procedurę należy powtórzyć.

Do tak przygotowanego, klarownego roztworu dodawać powoli, ciągle mieszając ok. 15 cm³ nasyconego roztworu Na₃PO₄. Gdy otrzymany osad opadnie, należy sprawdzić całkowitą wytrącenia przez dodanie kropli odczynnika strącającego. Jeżeli w trakcie wytrącania osadu Na₃PO₄, jego ilość jest tak duża, że tworzy się gęsta zawiesina, należy dodać wody destylowanej, aby osad mógł swobodnie sedymentować. Po sprawdzeniu całkowitości wytrącenia jonów miedzi(II) w postaci Cu₃(PO₄)₂, ciecz z osadem należy wolno ogrzewać prawie do wrzenia (nie gotować!). Ogrzewanie sprzyja koagulacji osadu co ułatwi i przyspieszy późniejsze jego sączenie.

Otrzymaną gorącą zawiesinę przesączyć zgodnie z opisem w doświadczeniu 10.1.3.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować barwę osadu;
- Zapisać równania reakcji otrzymywania fosforanu(V) miedzi(II) z chlorku miedzi(II) (zapis cząsteczkowy i jonowy).

Doświadczenie 10.1.6. Otrzymywanie siarczanu(VI) miedzi(II) z fosforanu(V) miedzi(II).

Materiały i odczynniki: osad fosforanu(V) miedzi(II) (Cu₃(PO₄)₂) otrzymany w doświadczeniu 10.1.5.; 2,0M roztwór kwasu siarkowego (H₂SO₄); zestaw do sączenia (rozdział 1.).

Wykonanie: W małej zlewce przygotować 30 cm³ H₂SO₄. Roztworzyć osad fosforanu(V) miedzi(II) w kwasie siarkowym(VI) zgodnie z procedurą opisaną w doświadczeniu 10.1.4. Jeżeli zajdzie potrzeba uzupełnić uzyskany roztwór 2,0M H₂SO₄ do objętości ok. 50 cm³.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować barwę przesącza;
- Zapisać równania reakcji roztwarzania fosforanu(V) miedzi(II) w kwasie siarkowym(VI) (zapis cząsteczkowy i jonowy).

Doświadczenie 10.1.7. Otrzymywanie metalicznej miedzi z siarczanu(VI) miedzi(II).

Informacje dodatkowe: Do wydzielenia metalicznej miedzi z roztworu CuSO₄ wykorzystana zostanie właściwość wypierania metali bardziej szlachetnych przez mniej szlachetne – w tym wypadku przez cynk.

Materiały i odczynniki: roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄) otrzymany w doświadczeniu 10.1.6.; metaliczny cynk (Zn); stężony wodny roztwór amoniaku (NH₃·H₂O); alkohol metylowy (CH₃OH), uniwersalne papierki wskaźnikowe; szkiełko zegarkowe; suszarka.

Wykonanie: Do otrzymanego w poprzednim etapie kwaśnego roztworu zawierającego siarczan(VI) miedzi wrzucić ok. 0,5 g wiórek metalicznego cynku. Roztwór pozostawić, mieszając od czasu do czasu, do momentu w którym będzie zupełnie bezbarwny. W razie potrzeby dodać kolejną porcję metalicznego cynku. Ewentualną obecność jonów Cu(II) w roztworze można sprawdzić za pomocą NH₃·H₂O. W tym celu przenieść kroplę roztworu na płytkę porcelanową i dodać kilka



kropli stężonego roztworu amoniaku. Jeżeli pojawi się niebieskie zabarwienie oznacza to, iż nie cała miedź została wydzielona z roztworu i proces redukcji miedzi(II) cynkiem należy kontynuować. Kiedy cała miedź zostanie wydzielona w postaci osadu, należy zdekantować możliwie największą część roztworu uważając przy tym aby nie zgubić cząstek wydzielonej miedzi. Następnie osad metalicznej miedzi przemywać wodą przez dekantację tak długo, aż zlewana ciecz będzie miała odczyn obojętny (sprawdzić papierkiem uniwersalnym).

Czyste i suche szkiełko zegarkowe zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,001 g. Na zważone szkiełko przenieść osad wraz z resztą wody przemywającej. Zdekantować ostrożnie wodę ze szkiełka i przemyć osad alkoholem metylowym. Szkiełko z osadem umieścić w suszarce ustawionej na 110°C. Po wysuszeniu osadu należy odczekać, aż osad ze szkiełkiem ostygną do temperatury pokojowej i wtedy zważyć całość z dokładnością do 0,001 g. Następnie ponownie włożyć szkiełko do suszarki na ok. 15 minut i ponownie po ostygnięciu zważyć całość. Procedurę suszenia i ważenia powtarzać, aż kolejne wyniki będą różniły się nie więcej niż o 0,010 g.

Otrzymany proszek miedzi powinien być barwy czerwono-brunatnej, suchy, sypki i bez śladów białego nalotu.

Obliczyć masę miedzi odejmując wagę czystego szkiełka od wagi szkiełka z osadem metalicznej miedzi.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Zanotować barwę osadu metalicznej miedzi;
- Zapisać równania reakcji otrzymywania metalicznej miedzi z roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) (zapis cząsteczkowy i jonowy).

10.2. Stechiometria.

Doświadczenie 10.2.1. Synteza i rozkład jodku cynku(II) (stechiometria).

Materiały i odczynniki: stały jod (I_2); metaliczny cynk (Zn) (wiórki, granulki); 6,0M roztwór kwasu octowego (CH_3COOH); parownicza.

Wykonanie:

Etap 1. (synteza jodku cynku(II)) : W czystej i suchej probówce zważyć 1,95 - 2,05 g jodu z dokładnością do 0,001 g. W naczyniu wagowym (lub małej, suchej zlewce) zważyć 1,95 - 2,05 g granulek cynku z dokładnością do 0,001 g. Dodać zważony cynk do próbki zawierającej jod, dodać 5,0 cm^3 wody oraz 3 krople 6,0M CH_3COOH . Dodatek kwasu octowego nie jest konieczny do przeprowadzenia reakcji, zapobiega jedynie wytrącaniu się osadu wodorotlenku cynku(II), który może tworzyć się w roztworze jako wynik hydrolizy jonów Zn^{2+} . W czasie trwania reakcji należy mieszać zawartość próbki przez wstrząsanie. Mieszać zawartość próbki aż do całkowitego zaniku zabarwienia roztworu.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Który z substratów uległ całkowitemu wyczerpaniu (pozostał w nadmiarze)?
- Jakie jest zabarwienie mieszaniny reakcyjnej?
- Jaka jest przyczyna obserwowanego zabarwienia?
- Jaki jest efekt energetyczny reakcji?



Zważyć suchą parowniczkę porcelanową o średnicy 5-7 cm z dokładnością do 0,001 g. Przełać roztwór z probówki do parowniczkę (pozostawiając nieprzereagowany substrat w probówce). Następnie przemyć probówkę trzema porcjami, po 1 cm³ każda, wody zakwaszonej kwasem octowym (3 krople 6,0M CH₃COOH na 5 cm³ wody) i dołączyć roztwory z przemywania do roztworu w parowniczkę.

W celu określenia masy pozostałego po reakcji cynku przemyć zawartość probówki kolejnymi trzema porcjami (po 2 cm³ każda) wody zakwaszonej kwasem octowym i odrzucić roztwory z przemywania. Cynk w probówce wysuszyć w suszarce, w temperaturze 110^oC (ok. 10 min.), aż do całkowitego usunięcia wody. Można przyjąć, że cynk jest suchy jeśli nie przylega do ścianek probówki. Po ostudzeniu probówki do temperatury pokojowej zważyć ją i określić masę cynku. Cynk przenieść do przeznaczonego na ten cel pojemnika.

Roztwór w parownicy odparować do sucha na łaźni piaskowej i nadal ogrzewać aż do chwili, gdy ustaną dźwięki (ciche trzaski) świadczące o rozkładzie termicznym kryształów hydratu jodku cynku(II). Otrzymany w ten sposób produkt jest bezwodny i higroskopijny. Gorącą parownicę wraz z produktem przenieść do eksykatora za pomocą metalowych szczypek i pozostawić w eksykatorze do ostygnięcia. Po ostygnięciu parownicy zważyć ją w ciągu 1 minuty (substancja w parownicy chłonie wilgoć atmosferyczną) i określić masę otrzymanej bezwodnej soli.

Etap 2. (rozkład otrzymanej soli)

Uwagi: Operację rozkładu soli należy przeprowadzić pod wyciągiem !

Przenieść ok. 80% otrzymanej soli do przeznaczonego na ten cel pojemnika. Parownicę zawierającą resztę produktu syntezy przykryć mocno wklęsłym szkiełkiem zegarkowym, na szkiełku umieścić kilka małych kawałków pokruszonego lodu (powstająca w wyniku topnienia lodu woda nie powinna przepełnić szkiełka). Parownicę ogrzać intensywnie (ale krótko) do momentu, gdy sól ulegnie rozkładowi.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Opisać wyniki obserwacji reakcji rozkładu (postać i barwa substancji wydzielonej na zewnętrznej powierzchni szkiełka zegarkowego).*

Wydzielony na szkiełku zegarkowym jod przenieść do odpowiedniego pojemnika. Jeśli pozostałość w parownicy ma barwę żółtą lub brązową, ogrzać parownicę, bez nakrywania jej szkiełkiem zegarkowym, aż do otrzymania białego zabarwienia substancji w parownicy. Końcowym produktem rozkładu jodku cynku(II) (oprócz jodu) powinien być tlenek cynku(II), ponieważ reakcja rozkładu była prowadzona w obecności tlenu. Pozostałość w parownicy usunąć przez dodanie 1 cm³ 6,0M CH₃COOH (lub 2,0M HCl) i wylać do pojemnika na zlewki metali.

Analiza doświadczenia i wnioski:

Zestawić uzyskane dane ilościowe według wzoru:

Masa cynku użytego do reakcji $m_{Zn}^o =$

Masa cynku, który nie przereagował $m_{Zn}^* =$

Masa cynku zużytego w reakcji $m_{Zn}^* =$

Liczność cynku, który przereagował $(A_{Zn}=65,37)n_{Zn} =$

Masa jodu użytego do reakcji $m_{I_2} =$



Liczność jodu, który przereagował ($A_1=126,9$) $n_1 =$

Masa otrzymanej soli $m_s=$

Suma mas cynku i jodu, które przereagowały $m_r=$

Stosunek licznosci reagentów $n_{zn} : n_i = x : y$

Wzór empiryczny otrzymanej soli: Zn_xI_y

Doświadczenie 10.2.2. Oznaczanie wody w hydratách.

Materiały i odczynniki: hydrat odpowiedniej soli; np. pentahydrat siarczanu(VI) miedzi(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; tygiel porcelanowy.

Wykonanie: Czysty i wysuszony tygiel porcelanowy umieścić w trójnogu ceramicznym i ogrzewać nieświecącym płomieniem palnika przez pięć minut. Następnie przenieść tygiel do eksykatora i po ostygnięciu (ok. 15 minut), zważyć na wadze z dokładnością co najmniej 0,001 g. Czynność ogrzewania tygli i ich chłodzenia oraz ważenia należy powtarzać aż do chwili, kiedy kolejne wyniki nie będą różniły się więcej niż o 0,002 g.

Z otrzymanego do analizy hydratu odważyć ok. 0,5 g substancji i zapisać wagę z dokładnością 0,001 g. Następnie tygiel zawierający hydrat umieścić w trójnogu ceramicznym i ogrzewać delikatnie w płomieniu palnika, tak aby nie doprowadzić do zbyt gwałtownego rozkładu i wyrzucenia zawartości tygla na zewnątrz. Gdy ustanie szybkie wydzielanie pary wodnej, kontynuować ogrzewanie tygli niebieskim, nieświecącym płomieniem palnika przez ok. 15 minut. Po upływie tego czasu przenieść tygiel do eksykatora i po ostygnięciu (ok. 15 minut) zważyć. Po zważeniu ogrzewać tygiel przez kolejne 15 minut po czym ponownie ostudzić i zważyć. Czynności te należy powtarzać aż do chwili, gdy dwa kolejne wyniki ważenia będą się różniły o mniej niż 0,010 g.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- *Należy podać procentową zawartość wody w próbce badanego hydratu;*
- *Na podstawie uzyskanych danych, podać wzór empiryczny i rzeczywisty wzór badanej substancji.*

10.3. Preparaty nieorganiczne.

Informacje dodatkowe: Przed przystąpieniem do wykonania preparatu należy znaleźć właściwości substratów i produktów występujących w opisie wykonania preparatu (masy molowe, rozpuszczalność w wodzie w temperaturze pokojowej i podwyższonej, rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach, gęstość, i tym podobne) korzystając z poradników fizykochemicznych lub innych wydawnictw specjalistycznych.

Po wybraniu rodzaju i ilości preparatu do wykonania należy przeprowadzić niezbędne obliczenia stechiometryczne w celu ustalenia mas (objętości) substratów koniecznych do otrzymania preparatu, a przy znanej rozpuszczalności związków, również objętości roztworów reagentów.

Wybór skali syntezy preparatu: Otrzymywanie preparatu w ilości odmiennej od tej, która występuje w opisie syntezy wymaga obliczenia licznosci (mas) reagentów oraz objętości roztworów właściwych dla stosowanej skali.



10.3.1. Wodorotlenek tetraaminamiedzi(II) (Odczynnik Schweizera - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$).

Materiały i odczynniki: metaliczna miedź (Cu); 20% wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

Wykonanie:

Etap I. Wióry miedziane zalewa się 20% roztworem $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zawierającym nieco (ok.5%) chlorku amonu, a następnie przez zawiesinę przepuszcza się powietrze. Tworzy się ciemnoniebieski roztwór $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Odparowanie roztworu w strumieniu suchego amoniaku daje długie, ciemnoniebieskie igły wodorotlenku tetraaminamiedzi(II).

Etap II. Świeżo wytrącony osad wodorotlenku miedzi(II) roztwarza się w 20% roztworze $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i dalej postępuje podobnie jak w opisie I. w celu uzyskania krystalicznego produktu.

Właściwości związku: Roztwór wodorotlenku tetraaminamiedzi(II) roztwarza celulozę, którą potem można wydzielić przez zakwaszenie roztworu.

10.3.2. Siarczan tetraaminamiedzi(II) - woda (1/1) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



Uwagi: Wszystkie operacje ze stężonym roztworem amoniaku należy prowadzić pod wyciągiem.

Materiały i odczynniki: pentahydrat siarczanu(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 20% wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); stężony wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem; alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Wykonanie: Odważoną ilość $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 g) należy dokładnie rozdrobnić w moździerzu porcelanowym. W zlewce o objętości 250 cm^3 zmieszać 75 cm^3 stężonego (25-28% wag.) roztworu amoniaku i 50 cm^3 wody. Do tak przygotowanego roztworu dodawać powoli rozdrobniony siarczan miedzi(II) (w miarę roztwarzania się dodawanej soli). Jeżeli otrzymany roztwór zawiera nadmiar siarczanu miedzi(II) to należy go przesączyć na lejku ze spiekim szklanym (G2-G3). Do roztworu związku kompleksowego (przesączu) dodaje się 75 cm^3 etanolu w celu wydzielenia produktu stałego. Po ochłodzeniu naczynia reakcyjnego w czasie 30 minut w łaźni lodowej (lub w lodówce) wydzielone kryształy odsąca się na lejku Büchnera (lub lejku ze spiekim szklanym) pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa mieszaniną etanolu i stężonego $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:1, v/v), etanolem i ewentualnie eterem etylowym. Stały produkt suszy się na lejku stosując ssanie za pomocą aspiratora wodnego.

Duże kryształy produktu można otrzymać przez nawarstwienie roztworu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w stężonym $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na warstwę etanolu.

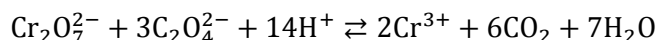
Właściwości związku: Ciemnoniebieskie kryształy $d_4^{20}=1,81 \text{ g/cm}^3$, rozpuszczalność (21,5 °C): 18,5 g /100 g wody. Rozkłada się na powietrzu. Po ogrzaniu do temperatury 120 °C traci cząsteczkę wody i dwie cząsteczki amoniaku, pozostałe cząsteczki amoniaku uwalniane są w temperaturze 160°C.



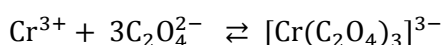
10.3.3. Triszcawianochromian(III) potasu - woda (1/3) ($K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$).

Materiały i odczynniki: stały dichromian(VI) potasu ($K_2Cr_2O_7$); stały dihydrat kwasu szczawowego ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$); stały monohydrat szczawianu potasu ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$).

Informacje dodatkowe: Preparat otrzymuje się przez działanie kwasu szczawowego i szczawianu potasu na $K_2Cr_2O_7$. W gorącym, zakwaszonym (kwas szczawowy) roztworze jony szczawianowe redukują chrom(VI) do chromu(III):



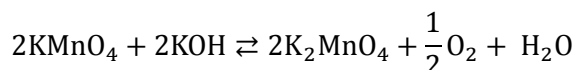
Powstające w wyniku redukcji jony chromu(III) reagują z jonami szczawianowymi tworząc triszcawianochromian(III):



Wykonanie: Stężony, gorący, wodny roztwór zawierający 12 g $K_2Cr_2O_7$ (wymaganą objętość roztworu należy określić na podstawie rozpuszczalności $K_2Cr_2O_7$ w temperaturze $80^\circ C$) dodaje się **po kropli**, przy równoczesnym mieszaniu, do gorącego (o temperaturze poniżej $80^\circ C$) roztworu zawierającego 27 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ i 12 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Kwas szczawowy jest trudniej rozpuszczalny w wodzie, więc objętość roztworu można określić na podstawie jego rozpuszczalności w temperaturze zbliżonej do $80^\circ C$). Mieszanie reakcyjną zagęszcza się do małej objętości (takiej, aby początek krystalizacji nastąpił w temperaturze ok. $50^\circ C$) przez odparowanie wody i pozostawia do powolnego ostygnięcia w celu spowodowania krystalizacji produktu.

Właściwości związku: Ciemnozielone, jednoskośne płytki o prześwitujących niebiesko krawędziach. Łatwo rozpuszczalny w wodzie.

10.3.4. Manganian(VI) potasu (K_2MnO_4).



Materiały i odczynniki: stały wodorotlenek potasu (KOH); stały manganian(VII) potasu ($KMnO_4$); eksykator z P_2O_5 ; zestaw do odparowywania pod zmniejszonym ciśnieniem; zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

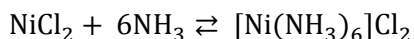
Wykonanie: Przyrządza się roztwór 30 g KOH w 50 cm^3 wody, następnie dodaje się do niego 10 g rozdrobnionego $KMnO_4$ i otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w stanie łagodnego wrzenia w otwartej kolbie stożkowej o pojemności 250 cm^3 aż do otrzymania czysto zielonego roztworu. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się wody w ilości koniecznej do wyrównania ubytku powstałego na skutek parowania i kolbę po **powolnym** ochłodzeniu do temperatury pokojowej umieszcza się w łaźni lodowej. Wytrącone ciemnozielone kryształy o purpurowym połysku sączy się na lejku ze spiekem szklanym (G3-G2), przemywa na lejku 1,0M roztworem KOH i suszy w eksykatorze nad P_2O_5 . Produkt można poddać rekrytalizacji przez rozpuszczenie w rozcieńczonym roztworze KOH i odparowanie roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem aż do zaobserwowania początku krystalizacji.

Właściwości związku: Rozpuszczalność ($20^\circ C$) w 2,0M KOH: $224,7 \text{ g/dm}^3$; w 10,0M KOH: $3,15 \text{ g/dm}^3$.



10.3.5. Chlorek heksaaminaniku(II) ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$).

Uwagi: Wszystkie operacje ze stężonym roztworem amoniaku należy prowadzić pod wyciągiem.



Materiały i odczynniki: stały heksahydrat chlorku niku(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 25% wodny roztwór amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 10% roztwór chlorku amonu (NH_4Cl); alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) lub alkohol metylowy (CH_3OH); eksykator ze stałym KOH; zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wykonanie: W kolbie stożkowej o objętości 250 cm^3 umieszcza się obliczoną (z uwzględnieniem 100% nadmiaru w stosunku do ilości stechiometrycznej) ilość stężonego (25% wag.) wodnego roztworu amoniaku. W zlewce 50 cm^3 odważa się wymaganą ilość $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i rozpuszcza sól w minimalnej objętości wody. Przygotowany roztwór chlorku niku(II) dodaje się po kropli, mieszając, do kolby zawierającej roztwór amoniaku. Naczynie zawierające mieszaninę reakcyjną ochładza się w strumieniu bieżącej wody, a następnie w łaźni lodowej. W celu podwyższenia wydajności produktu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 10%-owego roztworu NH_4Cl w stężonym $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w ilości równej 20-30% objętości roztworu zawierającego produkt. Wydzielone kryształy sączy się na lejku Büchnera lub lejku ze spiekim szklanym (G2-G3), przemywa stężonym roztworem $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alkoholem etylowym (metylowym) i ewentualnie eterem etylowym. Produkt przechowuje się w eksykatorze nad stałym KOH.

Właściwości związku: Niebiesko-fioletowy, drobnokrystaliczny proszek $d_4^{25}=1,468 \text{ g/cm}^3$. W temperaturze $176,5 \text{ }^\circ\text{C}$ prężność par NH_3 nad związkiem osiąga wartość 103 kPa. Rozkłada się w wodzie z uwolnieniem amoniaku. Rozpuszczalny w wodnych roztworach amoniaku, bardzo słabo rozpuszczalny w stężonym roztworze amoniaku i etanolu.

Obliczenie liczności reagentów:

a) Jeżeli użyć do syntezy 0,040 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, to z równania reakcji wynika, że stechiometryczna ilość NH_3 to: $6 \cdot 0,040 = 0,24 \text{ mol}$

b) Użycie nadmiaru amoniaku w stosunku do ilości stechiometrycznej zapewnia przesunięcie stanu równowagi reakcji syntezy w kierunku tworzenia chlorku heksaaminaniku(II).

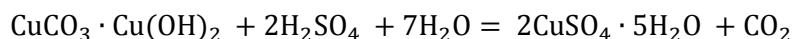
100% nadmiaru NH_3 to 0,24 mol.

Łączna liczność amoniaku: $0,24 + 0,24 = 0,48 \text{ mol}$

c) Jakiej objętości 25,0% (% wag NH_3) roztworu amoniaku o gęstości $d=0,90 \text{ gcm}^{-3}$ należy użyć, aby dostarczyć potrzebną do syntezy ilość NH_3 ?

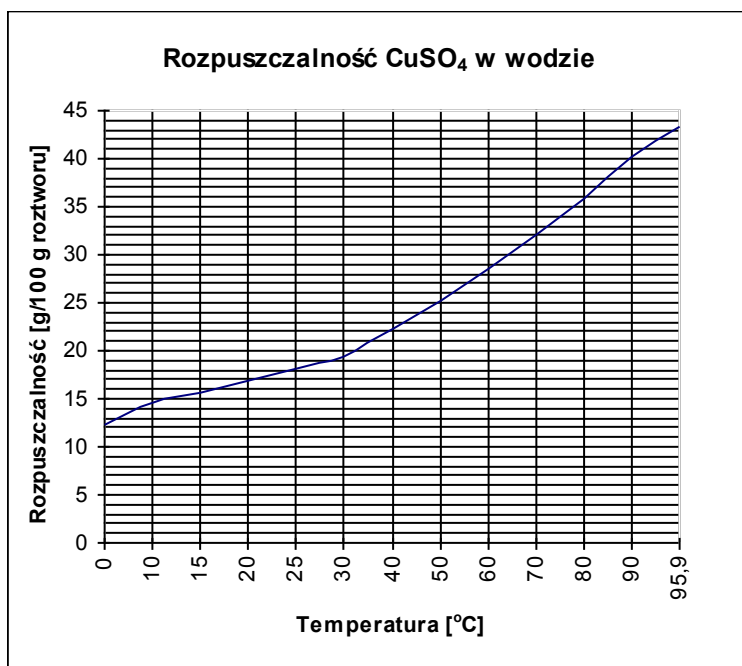
Doświadczenie 10.3.6. Siarczan(VI) miedzi(II) - woda (1/5) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Materiały i odczynniki: stały węglanwodortlenekmiedzi(II) ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$); 1,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4); Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem; lejek ze spiekim szklanym (G3).





Wykonanie: Odważyć 2,00 - 2,20 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ z dokładnością do 0,001 g. Do zlewki o pojemności 100 - 150 cm^3 odmierzyć przy pomocy cylindra miarowego 20 cm^3 1,0M H_2SO_4 . Roztwór kwasu podgrzać (**pod wyciągiem**) do temperatury 60-70 °C. Do gorącego roztworu kwasu dodać w niewielkich porcjach odważoną ilość $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, ustawicznie mieszając roztwór, aż do całkowitego rozтворzenia substratu. Otrzymany roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 40 cm^3 i sączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekim szklanym (G3) lub lejku sitowym (użyć krążka bibuły filtracyjnej dopasowanego do rozmiaru lejka). Otrzymany przesącz przenieść do mniejszego naczynia i zatężyć na łożni piaskowej (lub płytce metalowej) do objętości 20 - 25 cm^3 . Roztwór ostudzić do temperatury pokojowej a następnie umieścić w łożni lodowej na ok. 20 minut. Wydzielone niebieskie kryształy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oddzielić od roztworu macierzystego przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku sitowym (użyć krążka bibuły filtracyjnej dopasowanego do rozmiaru lejka) lub lejku ze spiekim szklanym G3. Produkt jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i dlatego operacja przenoszenia zawiesiny do lejka powinna być wykonana za pomocą bagietki, resztę stałego produktu można przenieść do lejka używając 1 cm^3 wody. Po przeniesieniu wszystkich kryształów do lejka przemyć produkt pojedynczą porcją 5 cm^3 roztworu woda-etanol (1:1, v:v). Pozostawić kryształy produktu w lejku przez ok. 5 minut, a następnie przenieść na szkiełko zegarkowe. a następnie przenieść na szkiełko zegarkowe i pozostawić do następnego okresu laboratoryjnego. Zważyć otrzymany produkt. opisać wygląd otrzymanej soli. Sól przesypać do przeznaczonego na ten cel pojemnika.



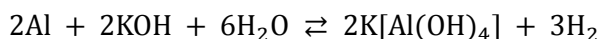


Analiza doświadczenia i wnioski:

- Obliczyć teoretyczną wydajność produktu (masę soli, przy założeniu 100% wydajności reakcji);
- Określić procentową wydajność przeprowadzonego procesu;
- Jaka ilość soli pozostała w roztworze macierzystym (podać masę i udział procentowy w stosunku do ilości teoretycznej) zakładając, że temperatura sączonego roztworu wynosiła 0°C ?

Doświadczenie 10.3.7. Dwunastohydrat siarczanu(VI) glinu(III) potasu (KAl(SO₄)₂·12H₂O).

Materiały i odczynniki: metaliczny glin (Al) (blacha, folia, wióry); 2,5M roztwór wodorotlenku potasu (KOH); 4,0M roztwór kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄); aceton (propanon, CH₃COCH₃); zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem; lejek ze spiekem szklanym (G3).



Wykonanie: Odważyć 0,4-0,6 g glinu z dokładnością do 0,001 g i umieścić w zlewce o pojemności 100 cm³. Dodać 30 cm³ 2,5M KOH i ogrzewać mieszaninę reakcyjną łagodnie na płytce metalowej. (**Uwaga: reakcję roztwarzania glinu w KOH należy przeprowadzić pod wyciągiem.**) Po całkowitym roztworzeniu glinu (co następuje po ok. 10 minutach) ostudzić otrzymany roztwór do temperatury pokojowej przez umieszczenie zlewki w łaźni z zimną wodą. Roztwór może mieć ciemne zabarwienie, ale powinien być całkowicie przezroczysty. Do otrzymanego roztworu dodać **powoli, mieszając roztwór reakcyjny bagietką**, 20 cm³ 4,0M H₂SO₄ (**reakcja jest silnie egzotermiczna!**). Po dodaniu całej ilości kwasu roztwór należy łagodnie podgrzać do rozpuszczenia wytrąconej substancji stałej, a następnie zatężyć na łaźni piaskowej (lub płytce metalowej) do 25 - 30 cm³. Ostudzić roztwór do temperatury pokojowej, następnie umieścić w łaźni lodowej na ok. 20 minut. Wydzielająca się biała, krystaliczna substancja to końcowy produkt reakcji. Po upływie 20 minut dodać do roztworu 2 cm³ acetonu (aceton jako rozpuszczalnik mniej polarny niż woda obniża rozpuszczalność soli) i oddzielić produkt od roztworu macierzystego przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku sitowym (użyć krążka bibuły filtracyjnej dopasowanego do rozmiaru lejka) lub lejku ze spiekem szklanym G3. Produkt jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i dlatego operacja przenoszenia zawiesiny do lejka powinna być wykonana za pomocą bagietki, resztę stałego produktu można przenieść do lejka. Po przeniesieniu wszystkich kryształów do lejka przemyć produkt pojedynczą porcją 5 cm³ wody. Pozostawić kryształy produktu w lejku przez ok. 5 minut, a następnie przenieść na szkiełko zegarkowe i pozostawić do następnego okresu laboratoryjnego.

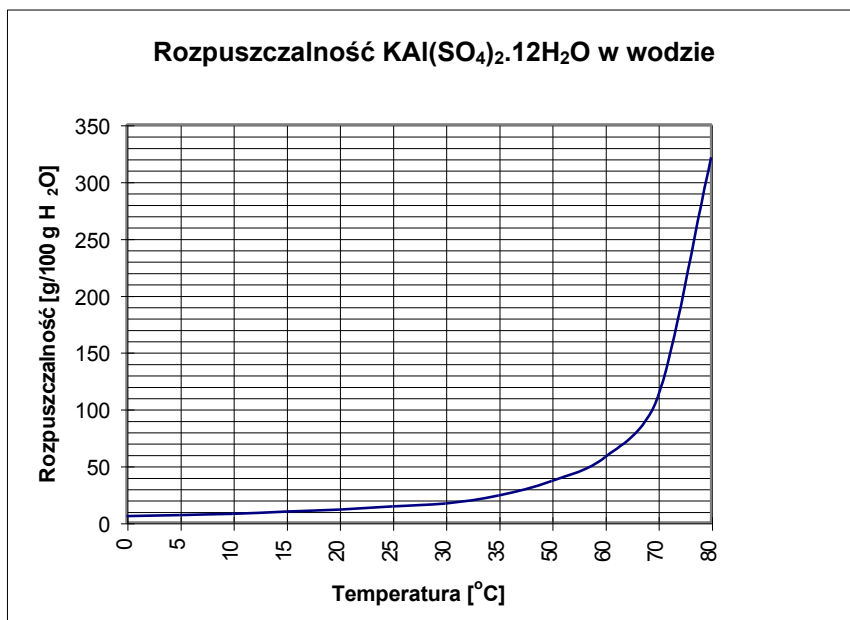
Zważyć otrzymany produkt, opisać wygląd otrzymanej soli. Sól przesypać do przeznaczonego na ten cel pojemnika.

Analiza doświadczenia i wnioski:

- Obliczyć teoretyczną wydajność produktu (masę soli, przy założeniu 100% wydajności reakcji) na podstawie masy glinu użytego do reakcji;
- Określić procentową wydajność przeprowadzonego procesu;

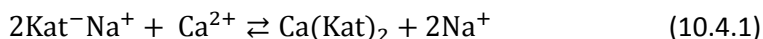


- Jaka ilość soli pozostała w roztworze macierzystym (podać masę i udział procentowy w stosunku do ilości teoretycznej) zakładając, że temperatura sączonego roztworu wynosiła 0°C ?

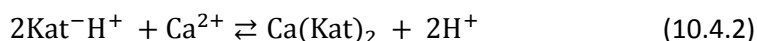


10.4. Chromatografia jonowymienna - rozdział kationów metali.

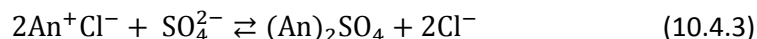
Informacje dodatkowe: Wymieniacze jonowe to naturalne (glinokrzemiany) lub syntetyczne (polikondensaty lub kopolimery) substancje, zdolne do wymiany jonów z roztworem stykającym się z powierzchnią wymieniacza. Zachowanie wymieniacza jonowego typu kationowego (kationitu Kat^-H^+ , Kat^-Na^+) pozostającego w kontakcie z roztworem jonów Ca^{2+} można opisać równaniami (zapis $Ca(Kat)_2$ oznacza kation Ca^{2+} związany z wymieniaczem jonowym):



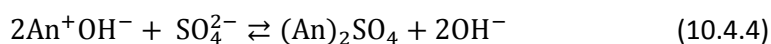
lub



Podobnie, w przypadku wymieniacza anionowego (anionitu An^+OH^- lub An^+Cl^-), zanurzonego w roztworze Na_2SO_4 procesy wymiany można zapisać jako:



lub



Przedstawione procesy wymiany osiągają stan równowagi zależny od charakteru wymieniacza jonowego (słabo kwasowy, silnie kwasowy, słabo lub silnie zasadowy),

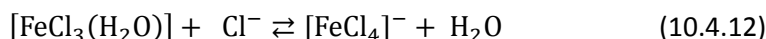
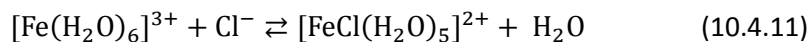
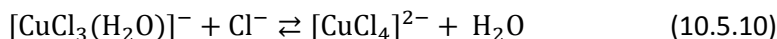
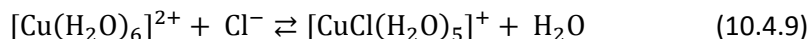
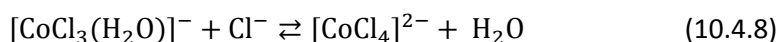
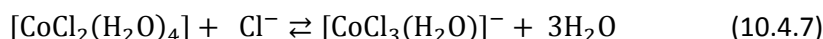
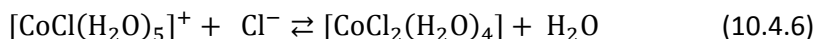
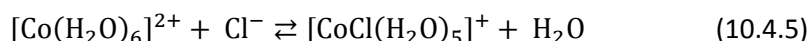


rodzaju i stężenia jonów obecnych w roztworze oraz charakteru rozpuszczalnika. Stosując odpowiednie roztwory (np. NaCl lub HCl) można przesunąć położenie stanu równowagi reakcji (10.4.1-10.4.4) w kierunku odtworzenia kationitu lub anionitu w początkowej postaci wraz z wymyciem przyłączonych do wymiennicza jonów (np. Ca^{2+} lub SO_4^{2-}).

Do popularnych zastosowań wymienniczy jonowych należą: demineralizacja wody, zatężanie rozcieńczonych roztworów do celów analitycznych (z wychwytywaniem wszystkich kationów lub anionów), rozdzielanie mieszanin kationów (np. lantanowce) lub anionów.

W ćwiczeniu wykorzystano anionit Amberlite IRA-400 (Cl^-) (silnie zasadowy anionit typu $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, wymieniający jony Cl^- , kopolimer chlorometylopolistyrenu z dwuwinylobenzenem) do rozdziału metali występujących w postaci jonów kompleksowych $[\text{MCl}_4]^{n-}$.

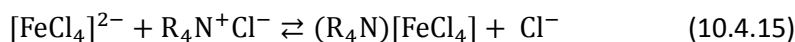
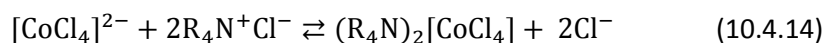
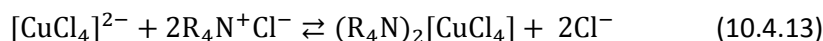
Kationy Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , występujące w roztworze wodnym w postaci akwakompleksów $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tworzą w obecności jonów Cl^- związki koordynacyjne o różnej zawartości jonów chlorkowych.



W stężonych roztworach HCl stan równowagi reakcji (10.4.5-10.4.12) jest przesunięty silnie na prawo, natomiast w rozcieńczonych roztworach dominują formy: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$.

W przypadku Ni(II) nie obserwuje się tworzenia zauważalnych ilości jonów $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ nawet w środowisku 12M HCl.

Po naniesieniu roztworu zawierającego jony $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ na kolumnę z odpowiednio przygotowanym wymienniczem jonowym i dodaniu roztworu zawierającego znaczny nadmiar jonów chlorkowych (anionit został uprzednio przeprowadzony w postaci $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) ustala się stan równowagi pomiędzy roztworem i jonitem:





W równaniach reakcji **(10.4.13-10.4.15)** zapis: $(R_4N)_n[MCl_4]$ należy traktować jako skróconą notację na oznaczenie jonu $[MCl_4]^{n-}$ związanego z wymiennicem jonowym.

Jon $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, jako kation, nie jest wiązany przez anionit.

Stan równowagi między jonami kompleksowymi metalu M w roztworze pozostającym w kontakcie z wymiennicem i anionami związanymi z żywicą (reakcje **10.4.13-10.4.15**) można opisać za pomocą współczynnika podziału **D**, danego wyrażeniem:

$$D = \frac{[\text{aniony kompleksowe związane z wymienniczem}]}{[\text{aniony kompleksowe w roztworze}]}$$

gdzie nawiasy [] oznaczają stężenia równowagowe anionów w każdej postaci.

Wartości współczynnika podziału **D** zależą od stężenia jonów Cl^- dla każdego z rozważanych anionów. W środowisku 12M HCl jony $[FeCl_4]^-$ są najsilniej związane z wymiennicem ($D=10^4$), $[CuCl_4]^{2-}$ i $[CoCl_4]^{2-}$ znacznie słabiej ($D=10^2$), zaś $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ - wcale. W 4M roztworze HCl tylko jony $[FeCl_4]^-$ pozostają w stanie związanym z anionitem. Jeżeli więc przeprowadzić wymywanie składników mieszaniny wprowadzonej na kolumnę za pomocą roztworu o coraz to mniejszym stężeniu HCl (12M-0,4M), to w roztworze opuszczającym kolumnę (eluat) pojawią się najpierw jony $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, następnie $[CoCl_4]^{2-}$ i $[CuCl_4]^{2-}$, na samym końcu zaś $[FeCl_4]^-$. Kolejność ta jest zgodna z powinowactwem tych jonów do anionitu, inaczej, z wartościami współczynnika podziału dla każdego z analizowanych układów (reakcje **10.4.13-10.4.15**). Zbierając kolejne porcje eluatu w probówkach można dokonać identyfikacji składników mieszaniny przez zastosowanie odpowiednich reakcji charakterystycznych.

Wykonanie: Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy przygotować (użyć odpowiednich cylindrów miarowych) następujące roztwory (podane ilości wystarczają na przeprowadzenie jednego rozdziału: próbnego lub kontrolnego):

40 cm³ 12M HCl 30 cm³ 4,0M HCl 20 cm³ 0,40M HCl

oraz 20 małych probówek i 3 płytki porcelanowe do reakcji kroplowych.

Gęstości roztworów HCl:

12M-1,201 g/cm³

4,0M-1,066 g/cm³

0,40M-1,006 g/cm³

Ze względu na ograniczoną dokładność pomiaru objętości w trakcie przygotowania roztworów o zadanych stężeniach, można w obliczeniach przyjąć addytywność objętości.

UWAGA

Przez cały czas trwania ćwiczenia należy utrzymywać poziom roztworu w kolumnie na takiej wysokości, aby złożo anionitu było pokryte 2-3 cm warstwą cieczy (woda destylowana lub roztwór HCl).

Ze względu na stosowanie stężonych roztworów HCl do regeneracji i rozwijania kolumny, wszystkie operacje dotyczące roztworów o stężeniu HCl przekraczającym 1,0M powinny być przeprowadzane pod wyciągiem !



A. Rozdział próbny: Po umocowaniu kolumny w pozycji pionowej dodać powoli na złożę 20 cm³ wody destylowanej. Uregulować prędkość wypływu eluatu za pomocą kranu lub ściskacza na **1-2 kropli na sekundę**. W momencie, gdy poziom wody obniży się do 1,5-2 cm nad powierzchnią anionitu, dodać 20 cm³ 12M HCl. Gdy poziom roztworu HCl znajdzie się 1,5-2 cm nad powierzchnią żywicy, dodać 2 cm³ roztworu próbnego, zawierającego równe objętości 0,50M wodnych roztworów CuCl₂, FeCl₃ i NiCl₂ lub CoCl₂, FeCl₃ i NiCl₂. Dodać 20 cm³ 12M HCl, a następnie rozpocząć zbieranie wycieku w porcjach po 3 cm³ do kolejnych probówek (statyw do probówek, numeracja). W chwili, kiedy powierzchnia roztworu w kolumnie znajdzie się o 1,5-2 cm nad powierzchnią złoża anionitu, dodać 20 cm³ 4,0M HCl. Na koniec, gdy poziom 4,0M roztworu HCl w kolumnie obniży się dostatecznie, dodać 30 cm³ 0,4M roztworu HCl.

Kontynuować zbieranie kolejnych porcji eluatu aż do chwili, gdy poziom roztworu w kolumnie sięgnie 1,5-2 cm nad powierzchnią anionitu. Całkowicie zamknąć wypływ roztworu z kolumny. Za pomocą pipety z tworzywa sztucznego przemyć wodą destylowaną i roztworem z pierwszej probówki nanieść po kilka kropli roztworu (z probówki #1) do trzech, położonych w tej samej kolumnie, wgłębień na płytce do reakcji kroplowych. Powtórzyć tę procedurę (tzn. przemywanie pipety wodą destylowaną, roztworem z badanej probówki oraz nanoszenia kilku kropli analizowanego roztworu na płytkę do reakcji kroplowych) dla probówek #2, #3, #4 i kolejnych probówek o numerach parzystych aż do #22 włącznie. Do roztworów w górnym rzędzie wgłębień dodać po kilka kropli 6M NH₃·H₂O do otrzymania odczynu zasadowego i 2-3 krople 1% alkoholowego roztworu dimetylogliksymu. Pojawienie się różowego osadu potwierdza obecność Ni²⁺.

Do roztworów w środkowym rzędzie wgłębień dodać 3 krople 1,0M roztworu KNCS w acetonie (Co²⁺, Fe³⁺). Roztwory w dolnym rzędzie zobojętnić (uniwersalny papierek wskaźnikowy) 6M NH₃·H₂O, a następnie dodać do nich po 3 krople 0,1M roztworu K₄[Fe(CN)₆] (Cu²⁺, Fe³⁺).

Wyniki testów zanotować w dzienniku laboratoryjnym w postaci tabeli, oznaczając symbolem "+" obecność kationu w roztworze, "-" negatywny wynik testu.

Probówka #	1	2	3	4	6	8	10	12	14	16	18	20	21	22
Ni ²⁺														
Co ²⁺ Fe ³⁺														
Cu ²⁺														

B. Rozdział kontrolny: Kolumnę przemyć 0,4M HCl do zaniku reakcji charakterystycznej dla kationów Fe³⁺ (1M KNCS), uregulować prędkość wypływu wycieku. Przemyć złożę 20 cm³ wody destylowanej. Zebrany wyciek odrzucić. Dalszy tok postępowania jest analogiczny do opisanego w punkcie **A.**, z tą różnicą, że zamiast roztworu próbnego należy wprowadzić na kolumnę roztwór kontrolny.

Po zakończeniu rozdziału umieścić próbki eluatu z probówek 1-22 we wgłębieniach płytek do reakcji kroplowych i przeprowadzić badanie obecności jonów Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ w sposób identyczny do opisanego przy rozdziale próbnym. Wyniki testów przedstawić w postaci tabeli, wymienić w sprawozdaniu kationy znajdujące się w mieszaninie otrzymanej do analizy.



Kolumnę przemyć 0,4M HCl do zaniku reakcji charakterystycznej dla kationów Fe^{3+} (1M KNCS). Przemyć złożę 20 cm³ wody destylowanej. Zamknąć wypływ z kolumny w chwili, gdy nad powierzchnią anionitu jest 3-4 cm wody, przykryć kolumnę zlewką o pojemności 20-25 cm³.

10.4.1. Literatura.

- [1] Sewell P.A., Clarke B., "Chromatographic Separations", J.Wiley & Sons 1987
 [2] Szał Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.
 [3] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
 [4] Witkiewicz Z., *Podstawy chromatografii*, WNT 1995, Wydanie II, poprawione.

10.5. Rozdział kationów metali za pomocą chromatografii bibułowej.

Informacje dodatkowe: Chromatografia (gr. *chroma* = barwa, gr. *grapho* = pisać) jest techniką umożliwiającą rozdzielanie mieszanin substancji oraz identyfikację ich składników, stosowaną z równym powodzeniem w odniesieniu do substancji nieorganicznych (kationy metali, związki koordynacyjne), organicznych, jak i złożonych związków wielkocząsteczkowych. Rozdział mieszaniny na składniki jest możliwy na skutek różnic w powinowactwie między składnikami fazy ruchomej (roztwór analizowany) a fazą nieruchomą. Ze względu na charakter oddziaływań między związkami rozdzielanymi i fazą stacjonarną (czyli mechanizm rozdziału) wyodrębnia się takie techniki chromatograficzne jak:

Technika chromatograficzna	Mechanizm rozdziału składników
Chromatografia adsorpcyjna	Różnice w zdolności do adsorpcji związków wchodzących w skład mieszaniny na powierzchni nośnika (węgiel aktywny, żel krzemionkowy, węglan wapnia, tlenek glinu, bibuła)
Chromatografia gazowa	Adsorpcja gazów lub par na powierzchni nośnika stałego (węgiel aktywny, sita molekularne, tlenek glinu) lub cieczy unieruchomionej na takim nośniku
Chromatografia podziałowa	Różnice w rozpuszczalności substancji w dwóch wzajemnie niemieszalnych fazach ciekłych - podział rozdzielanych składników między te fazy
Chromatografia jonowymienna	Wymiana jonów (kationów lub anionów, zależnie od rodzaju wymiennicza) między nośnikiem (naturalne wymiennicze jonowe - zeolity; syntetyczne żywice jonowymiennie) i roztworem analizowanym

W ćwiczeniu wykorzystano metodę chromatografii adsorpcyjnej do rozdziału mieszaniny kationów metali Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} stosując bibułę chromatograficzną o pośredniej porowatości jako fazę nieruchomą i mieszaninę wodnego roztworu 6M HCl z acetonem (1:4) w charakterze fazy ruchomej.

Stopień adsorpcji składników mieszaniny na powierzchni fazy nieruchomej zależy od charakteru powierzchni adsorbującej (np. porowatości bibuły), stężenia składników mieszaniny oraz ich właściwości fizykochemicznych (np. rozmiar i ładunek jonu). Różnice we właściwościach rozdzielanych jonów powodują, że ich migracja na powierzchni



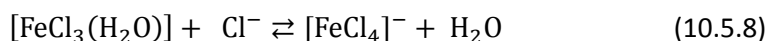
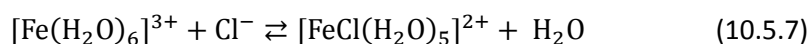
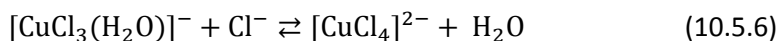
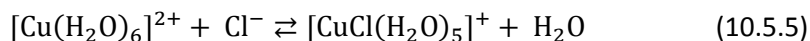
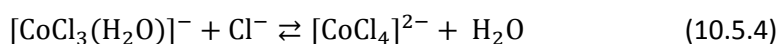
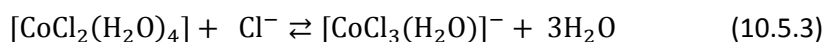
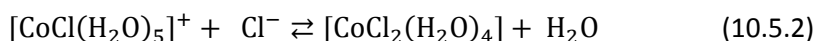
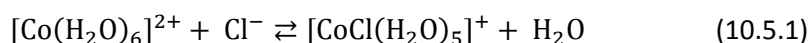
bibuły przebiega z różną prędkością. Rozdział składników mieszaniny uważa się za zakończony w momencie, gdy czoło rozpuszczalnika osiągnie punkt oddalony o 1-1,5 cm od krawędzi bibuły.

W trakcie migracji składników mieszaniny pod wpływem rozpuszczalnika każdy ze składników przesuwają się o odległość proporcjonalną do odległości pokonanej przez rozpuszczalnik. Położenie każdego ze składników rozdzielanej mieszaniny na bibule (tym samym prędkość migracji składników) można opisać za pomocą stałej R_f :

$$R_f = \frac{\text{odległość przebyta przez składnik mieszaniny}}{\text{odległość przebyta przez rozpuszczalnik}}$$

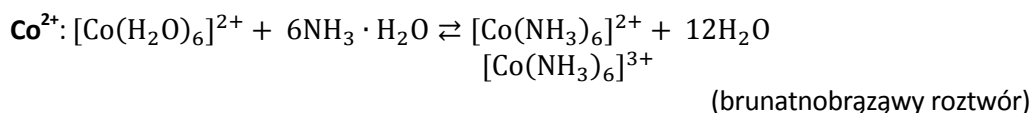
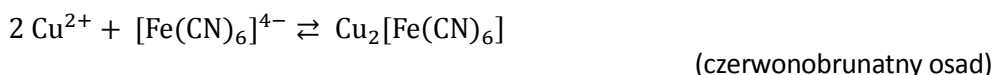
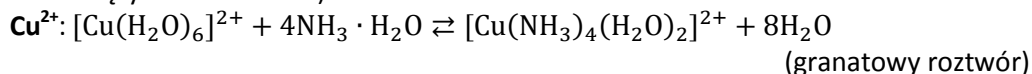
która zależy od rodzaju substancji i rozpuszczalnika.

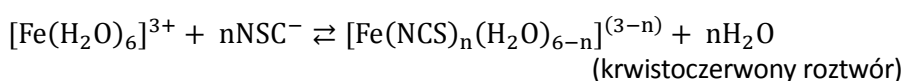
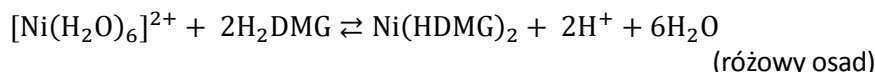
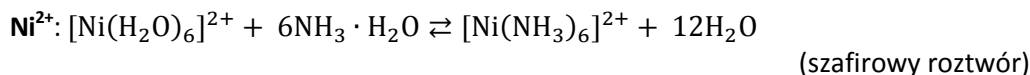
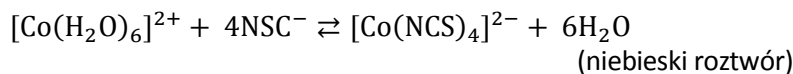
W analizowanym przypadku, przy zastosowaniu mieszaniny HCl-woda-aceton jako rozpuszczalnika, jony $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ praktycznie nie tworzą związków koordynacyjnych z jonami chlorkowymi, natomiast Cu(II), Co(II) i Fe(III) występują pod postacią jonów $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i $[\text{FeCl}_4]^-$:



Obecność acetonu sprzyja dehydratacji heksaakwajonów $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ występujących w roztworach wodnych i tworzeniu tetrachloro kompleksów. Tym samym, stan równowagi reakcji (10.5.1-10.5.8) jest przesunięty silnie w prawo w roztworach zawierających znaczące ilości (>50% obj.) acetonu.

Po rozdzieleniu, położenie składników mieszaniny identyfikuje się za pomocą reakcji charakterystycznych dla danej grupy kationów lub pojedynczego kationu (podane reakcje są w większości przypadków jedynie schematycznym zapisem procesów zachodzących w roztworze):





gdzie H₂DMG oznacza dimetylogliksym, zaś HDMG⁻ anion dimetylogliksymu.

Wykonanie ćwiczenia:

A. Rozdział próbny: Próbny rozdział kationów (Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) przeprowadza się w celu poznania sposobu rozdziału i identyfikacji kationów w przypadku, gdy skład roztworu jest dokładnie znany. Na środek (dokładnie) krążka bibuły chromatograficznej Whatman #1 (o średniej porowatości) nanieść 3 razy po jednej kropli roztworu mieszaniny kationów (pipetka plastikowa), susząc ostrożnie bibułę w suszarce (90-100°C) po naniesieniu każdej kropli. Średnica plamki powstałej na bibule nie powinna przekraczać 3-5 mm.

Przez środek plamki na bibule przewlec 5-6 cm odcinek przędzy bawełnianej. Sporządzić 10 cm³ (cylinder miarowy lub pipeta) roztworu zawierającego 2 cm³ 6,0M HCl i 8 cm³ acetonu, wymieszać, przelać roztwór do parownicy porcelanowej. Krążek bibuły umieścić w parownicy w taki sposób, aby spoczywał na jej ściankach (nie dotykając równocześnie roztworu!), a przędza była zanurzona w przygotowanym roztworze. Nakryć parownicę szkiełkiem zegarkowym i poczekać do momentu, gdy czoło rozpuszczalnika przemieści się w pobliże krawędzi krążka bibuły (1,5-2 cm; 20-25 minut).

Wyjąć bibułę z parownicy i umieścić na okres 2-3 minut w atmosferze amoniaku (np. duża zlewka, na dnie której umieszczono zlewkę 50-100 cm³ zawierającą stężony roztwór NH₃·H₂O). Po upływie wymaganego czasu usunąć bibułę z atmosfery amoniaku i dodać na jej środek 1-2 krople 1% roztworu dimetylogliksymu w etanolu. Pojawienie się różowego zabarwienia wskazuje na obecność jonów Ni²⁺. Używając cienkiej pipety z tworzywa sztucznego nanieść (wykonując ruch wzdłuż promienia krążka bibuły) cienkie pasmo roztworu K₄[Fe(CN)₆]. W podobny sposób, lecz w położeniu oddalonym o ok. 90°, nanieść pasmo roztworu KNCS w acetonie. Na podstawie zabarwienia powstałego na bibule zidentyfikować położenia kationów metali obecnych w rozdzielanej mieszaninie. Obliczyć R_f dla każdego z kationów. Bibułę wkleić do dziennika laboratoryjnego.

B. Rozdział kontrolny: Mieszanina kontrolna może zawierać 1-4 kationów metali Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺. Na środek krążka bibuły nanieść 3 razy po jednej kropli analizowanego roztworu, susząc bibułę po dodaniu kolejnej kropli. Wykonać rozdział i identyfikację kationów mieszaniny kontrolnej w sposób analogiczny do opisanego w punkcie A.

Podać listę znalezionych kationów wraz z obliczonymi wartościami R_f. Po wysuszeniu bibułę wkleić do dziennika laboratoryjnego.