



WYDZIAŁ CHEMICZNY  
Katedra Chemii Nieorganicznej

# Chemia ogólna i nieorganiczna

ćwiczenia rachunkowe

Jarosław Chojnacki, Anna Dołęga, Stanisław Konieczny, Antoni Konitz,  
Jerzy Pikies, Agnieszka Pladzyk, Łukasz Ponikiewski, Maciej Walewski,  
Aleksandra Wiśniewska

redakcja  
Andrzej Okuniewski

Gdańsk 2019



# Spis treści

<b>Wstęp</b>	<b>1</b>
<b>1 Podstawowe pojęcia chemiczne</b>	<b>3</b>
1.1 Jednostki miar	4
1.1.1 Układ SI	4
1.1.2 Inne jednostki miar	6
1.1.3 Przeliczanie jednostek	7
1.1.4 Cyfry znaczące oraz zasady zaokrąglania liczb	9
1.2 Wzory związków chemicznych	14
1.2.1 Wzory Lewisa	14
1.2.2 Wzory związków jonowych	14
1.2.3 Wzory związków kowalencyjnych	16
1.2.4 Ładunek formalny – kryterium prawdopodobieństwa wzorów Lewisa	19
1.3 Metoda VSEPR	21
1.4 Mol, masa atomowa, masa cząsteczkowa i masa molowa	35
1.4.1 Definicja mola	35
1.4.2 Masa atomowa oraz masa molowa pierwiastków	35
1.4.3 Masa cząsteczkowa oraz masa molowa cząsteczek	37
1.5 Zadania	39
1.6 Odpowiedzi	45
<b>2 Prawa gazowe</b>	<b>53</b>
2.1 Warunki normalne	54
2.1.1 Objętość molowa gazów – prawo Avogadra	55
2.1.2 Stała gazowa	55
2.2 Równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)	56
2.2.1 Przemiana izotermiczna	57
2.2.2 Przemiana izobaryczna	58

2.2.3	Przemiana izochoryczna . . . . .	59
2.3	Prawo stosunków objętościowych Gay-Lussaca . . . . .	60
2.4	Prawo Daltona . . . . .	60
2.5	Gęstość gazów . . . . .	63
2.5.1	Gęstość bezwzględna . . . . .	63
2.5.2	Gęstość względna . . . . .	65
2.6	Obliczanie mas molowych na podstawie praw gazowych . . . . .	66
2.7	Równanie stanu gazu prawie rzeczywistego (równanie van der Waalsa) . . . . .	67
2.8	Zadania . . . . .	69
2.9	Odpowiedzi . . . . .	75
<b>3</b>	<b>Stechiometria wzorów chemicznych i mieszanin</b>	<b>77</b>
3.1	Podstawowe prawa stechiometrii . . . . .	78
3.1.1	Prawo zachowania masy . . . . .	78
3.1.2	Prawo stosunków stałych . . . . .	78
3.1.3	Prawo stosunków wielokrotnych . . . . .	78
3.2	Wyznaczanie składu wagowego związku na podstawie wzoru chemicznego . . . . .	79
3.3	Wyznaczanie wzoru chemicznego ze znajomości składu wagowego związku . . . . .	83
3.4	Wyprowadzanie wzorów rzeczywistych związków chemicznych . . . . .	87
3.5	Stechiometria mieszanin . . . . .	89
3.6	Zadania . . . . .	93
3.7	Odpowiedzi . . . . .	98
<b>4</b>	<b>Stechiometria reakcji chemicznych</b>	<b>101</b>
4.1	Równania reakcji chemicznych . . . . .	102
4.2	Typy reakcji chemicznych . . . . .	102
4.2.1	Reakcje chemiczne wymiany ligandów i protonów (reakcje przebiegające bez wymiany elektronów) . . . . .	102
4.2.2	Bilansowanie reakcji chemicznych przebiegających bez wymiany elektronów	103
4.2.3	Reakcje utleniania i redukcji (reakcje redoksowe) . . . . .	104
4.2.4	Bilansowanie reakcji redoksowych . . . . .	105
4.3	Stechiometria reakcji chemicznych . . . . .	118
4.3.1	Obliczenia ilości substratów i produktów na podstawie równań reakcji chemicznych . . . . .	118
4.3.2	Reakcje równoległe i reakcje mieszanin . . . . .	121
4.3.3	Niestechiometryczne ilości reagentów . . . . .	123
4.3.4	Wydajność reakcji . . . . .	124
4.4	Zadania . . . . .	127
4.5	Odpowiedzi . . . . .	141

<b>5</b>	<b>Stężenia roztworów, stechiometria reakcji w roztworach</b>	<b>149</b>
5.1	Pojęcie roztworu . . . . .	150
5.2	Wyrażanie składu roztworu . . . . .	150
5.2.1	Stężenie procentowe masowe . . . . .	151
5.2.2	Stężenie procentowe objętościowe . . . . .	154
5.2.3	Stężenie molowe . . . . .	156
5.2.4	Stężenie normalne . . . . .	157
5.2.5	Stężenie molalne . . . . .	160
5.2.6	Ułamek molowy . . . . .	160
5.3	Sporządzanie roztworów z czystych składników . . . . .	161
5.4	Rozcieńczanie, zatężanie i mieszanie roztworów o tych samych jednostkach stężeń	164
5.5	Mieszanie dwóch roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach . . . . .	166
5.6	Przeliczanie stężeń roztworów . . . . .	171
5.7	Stechiometria roztworów . . . . .	173
5.8	Zadania . . . . .	178
5.9	Odpowiedzi . . . . .	187
<b>6</b>	<b>Równowaga chemiczna</b>	<b>191</b>
6.1	Reakcje homogeniczne . . . . .	192
6.2	Obliczanie liczby moli i stężeń reagentów z uwzględnieniem przebiegu reakcji chemicznej . . . . .	198
6.3	Reakcje heterogeniczne . . . . .	207
6.4	Zadania . . . . .	210
6.5	Odpowiedzi . . . . .	214
<b>7</b>	<b>Równowagi w wodnych roztworach elektrolitów</b>	<b>217</b>
7.1	Elektrolity . . . . .	218
7.1.1	Elektrolity słabe, prawo rozcieńczeń Ostwalda . . . . .	218
7.1.2	Elektrolity mocne . . . . .	219
7.2	Iloczyn jonowy wody, pH . . . . .	220
7.2.1	Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad . . . . .	221
7.2.2	Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i zasad . . . . .	224
7.2.3	Obliczanie pH roztworów kwasów wieloprotonowych . . . . .	227
7.3	Bufory . . . . .	230
7.4	Hydroliza soli . . . . .	232
7.4.1	Sole mocnych kwasów i słabych zasad . . . . .	233

7.4.2	Sole słabych kwasów i mocnych zasad . . . . .	234
7.4.3	Sole słabych kwasów i słabych zasad . . . . .	236
7.4.4	Wodorosole . . . . .	237
7.5	Zadania . . . . .	240
7.6	Odpowiedzi . . . . .	245
<b>8</b>	<b>Związki kompleksowe, rozpuszczalność osadów</b>	<b>249</b>
8.1	Roztwory zawierające związki kompleksowe . . . . .	250
8.2	Wzory i nazewnictwo prostych związków kompleksowych . . . . .	252
8.3	Stała trwałości kompleksu . . . . .	253
8.4	Równowagi w układach zawierających związki trudnorozpuszczalne . . . . .	257
8.4.1	Zależność między rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności . . . . .	259
8.4.2	Kryterium nasycenia roztworu elektrolitu . . . . .	260
8.4.3	Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność elektrolitów . . . . .	263
8.4.4	Efekt wspólnego jonu . . . . .	263
8.4.5	Wytrącanie z mieszaniny, strącanie frakcyjne . . . . .	265
8.4.6	Wpływ pH na rozpuszczalność osadów elektrolitów . . . . .	266
8.4.7	Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów . . . . .	275
8.4.8	Rozwiązywanie zagadnień prowadzących do równań wyższego rzędu . . . . .	278
8.5	Zadania . . . . .	281
8.6	Odpowiedzi . . . . .	286
<b>A</b>	<b>Stałe fizykochemiczne</b>	<b>289</b>
A.1	Stałe kwasowości . . . . .	289
A.2	Iloczyny rozpuszczalności . . . . .	289
A.3	Rozpuszczalność siarczków . . . . .	290
A.4	Stałe tworzenia związków kompleksowych . . . . .	290
<b>B</b>	<b>Układ okresowy pierwiastków</b>	<b>291</b>

# Wstęp

*Andrzej Okuniewski*

Szanowni Studenci!

Oddajemy w Wasze ręce najnowszą wersję skryptu zawierającego treści i zadania realizowane w ramach ćwiczeń rachunkowych w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Mamy nadzieję, że nowa forma oraz poprawiona treść opracowań, zadań i odpowiedzi ułatwią Wam naukę. Pomimo najwyższej staranności, która towarzyszyła przygotowaniu tego opracowania, mogą pojawić się błędy lub nieścisłości. Proszę je konsultować z osobami prowadzącymi ćwiczenia, które zgłoszą odpowiednie poprawki, dzięki czemu opracowanie to będzie jeszcze lepsze.





# Rozdział 1

## Podstawowe pojęcia chemiczne

*Stanisław Konieczny*

### Spis treści

---

<b>1.1</b>	<b>Jednostki miar</b>	<b>4</b>
1.1.1	Układ SI	4
1.1.2	Inne jednostki miar	6
1.1.3	Przeliczanie jednostek	7
1.1.4	Cyfry znaczące oraz zasady zaokrąglania liczb	9
<b>1.2</b>	<b>Wzory związków chemicznych</b>	<b>14</b>
1.2.1	Wzory Lewisa	14
1.2.2	Wzory związków jonowych	14
1.2.3	Wzory związków kowalencyjnych	16
1.2.4	Ładunek formalny – kryterium prawdopodobieństwa wzorów Lewisa	19
<b>1.3</b>	<b>Metoda VSEPR</b>	<b>21</b>
<b>1.4</b>	<b>Mol, masa atomowa, masa cząsteczkowa i masa molowa</b>	<b>35</b>
1.4.1	Definicja mola	35
1.4.2	Masa atomowa oraz masa molowa pierwiastków	35
1.4.3	Masa cząsteczkowa oraz masa molowa cząsteczek	37
<b>1.5</b>	<b>Zadania</b>	<b>39</b>
<b>1.6</b>	<b>Odpowiedzi</b>	<b>45</b>

---

## 1.1 Jednostki miar

Jednostka miary jest umownie przyjętą i wyznaczoną z dostateczną dokładnością wartością danej wielkości, która służy do porównania ze sobą innych wartości tej samej wielkości. Jednostki miar są ustalone arbitralnie – zwyczajowo lub w wyniku porozumień międzynarodowych. Zbiór jednostek miar wielkości mierzalnych nosi nazwę **układu jednostek miar**.

W rozdziale niniejszym oprócz podstawowych jednostek układu SI omówione zostaną jedynie te jednostki, które stosuje się w skrypcie oraz w trakcie kursu chemii ogólnej i nieorganicznej. Definicje wszystkich jednostek można znaleźć w większości podręczników fizyki.

### 1.1.1 Układ SI

Obowiązującym obecnie w Polsce (od 1966 roku) układem jednostek jest Międzynarodowy Układ Jednostek Miar – dalej nazywany w skrócie układem SI (fr. *Système International d'Unités*). Układ ten definiuje siedem wielkości podstawowych wraz z ich jednostkami. Symbole jednostek wielkości podstawowych są obowiązkowe, piszemy je literami prostymi. Przy podawaniu wymiarów wszystkich jednostek nie należy ich odmieniać przez przypadki ani modyfikować w żaden inny sposób. Nie są one również skrótami, a więc nie należy za nimi stawiać kropki, chyba że kończy ona zdanie. W układzie SI zaleca się również (ale zalecenia nie są obowiązkowe), aby symbole dla wielkości podstawowych i pochodnych pisać pismem pochylonym (zalecane symbole dla wielkości podstawowych podano poniżej w nawiasie bezpośrednio za ich nazwami).

- Długość ( $l$ ,  $x$ ,  $r$ , itp.), której jednostką podstawową jest metr (m). Metr jest obecnie zdefiniowany następująco: jest to długość drogi przebytej w próżni przez światło w czasie  $1/299\,792\,458$  s.
- Masa ( $m$ ), której jednostką podstawową jest kilogram (kg). Kilogram jest to masa wzorca wykonanego ze stopu platyny z irydem, przechowywanego w Międzynarodowym Biurze Miar w Sèvres.
- Czas ( $t$ ) jest mierzony w sekundach (s). Sekunda jest to czas równy 9 192 631 770 okresom promieniowania odpowiadającego przejściu między dwoma nadsubtelnymi poziomami ( $F = 3$  i  $F = 4$ ) stanu podstawowego ( $^2S_{1/2}$ ) atomu cezu  $^{133}\text{Cs}$ .
- Temperatura ( $T$ ) mierzona jest w kelwinach (K). Kelwin jest zdefiniowany jako  $1/273,16$  część temperatury termodynamicznej punktu potrójnego wody.
- Liczność (ilość) materii ( $n$ ) mierzona jest w molach (mol). Mol jest to liczność materii układu zawierającego liczbę cząstek równą liczbie atomów zawartych w masie  $0,012$  kg  $^{12}\text{C}$  – przy stosowaniu mola konieczne należy określić rodzaj indywiduów chemicznych, których w danym momencie określenie mola dotyczy. Tymi indywiduami mogą być tylko atomy, cząsteczki, jony, elektrony oraz inne cząstki lub określone zespoły takich cząstek. Pojęcie mola stosuje się również do fotonów.
- Jednostką podstawową natężenia prądu ( $I$  lub  $i$ ) jest amper (A). Amper jest to prąd elektryczny niezmienny, który płynąc w dwóch równoległych prostoliniowych, nieskończenie długich przewodach o przekroju kołowym znikomo małym, umieszczonych w próżni w odległości  $1$  m od siebie, wywołałby między tymi przewodami siłę  $2 \cdot 10^{-7}$  N na każdy metr długości.

- Jednostką podstawową światłości ( $I_v$ ) jest kandela (cd). Kandela jest to światłość źródła emitującego w określonym kierunku promieniowanie monochromatyczne o częstotliwości  $540 \cdot 10^{12}$  Hz i o natężeniu promieniowania w tym kierunku równym  $1/683$  W na steradian.

Podane wyżej definicje obowiązują na podstawie rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 30 listopada 2006 (Dz.U.06.225.1638).

Twórcy układu SI zdefiniowali również klasę jednostek uzupełniających. Były to dwie jednostki o charakterze matematycznym: jednostka miary łukowej kąta – radian (rad) oraz jednostka miary kąta bryłowego – steradian (sr). W 1995 roku decyzją XX Konferencji Generalnej Miar i Wąg klasa jednostek uzupełniających została połączona z jednostkami pochodnymi.

Jednostkami pochodnymi są jednostki wszystkich innych wielkości fizycznych i chemicznych (oraz od 1995 roku – radian i steradian). Niektóre z nich mają swoje własne nazwy i oznaczenia. Na przykład jednostkę ciśnienia obowiązującą w układzie SI nazywamy paskalem (Pa). Jest również wiele jednostek, które nie mają własnych nazw, np. jednostkę przyspieszenia zapisujemy jako kombinację jednostek podstawowych  $\frac{m}{s^2}$ .

Oprócz jednostek podstawowych i pochodnych w fizyce i chemii używa się również jednostek wtórnych, które są wielokrotnościami lub podwielokrotnościami jednostek podstawowych lub pochodnych. Jednostki wtórne tworzy się przez dodanie do nazwy jednostki podstawowej (pochodnej) odpowiedniego przedrostka, powiązanego z przypisanym do niego mnożnikiem. Wszystkie używane mnożniki są dowolnymi potęgami liczby 10, ale zaleca się by stosować wykładniki potęg podzielne przez 3. Wyjątkiem w zasadzie tworzenia jednostek wtórnych jest kilogram, dla którego podstawą tworzenia nazw jednostek wtórnych jest gram. Jest to niewątpliwa niekonsekwencja autorów układu SI, ale wynika ona z uznania za nadrzędną zasady stosowania jednego przedrostka zwielokrotniającego – w związku z tym 1000 kg zapisuje się nie jako ~~1~~ 1 ~~kg~~, a wyjątkowo jako 1 Mg (megagram).

Listę przedrostków i odpowiadających im mnożników zamieszczono w Tab. 1.1.

Tab. 1.1: Przedrostki służące do tworzenia jednostek wtórnych układu SI.

Przedrostek	Symbol	Mnożnik	Przedrostek	Symbol	Mnożnik
jotta	Y	$10^{24}$	decy	d	$10^{-1}$
zeta	Z	$10^{21}$	centy	c	$10^{-2}$
eksa	E	$10^{18}$	mili	m	$10^{-3}$
peta	P	$10^{15}$	mikro	$\mu$	$10^{-6}$
tera	T	$10^{12}$	nano	n	$10^{-9}$
giga	G	$10^9$	piko	p	$10^{-12}$
mega	M	$10^6$	femto	f	$10^{-15}$
kilo	k	$10^3$	atto	a	$10^{-18}$
hekto	h	$10^2$	zepto	z	$10^{-21}$
deka	da	$10^1$	jokto	y	$10^{-24}$

### 1.1.2 Inne jednostki miar

Oprócz jednostek układu SI w literaturze spotykamy się z jednostkami należącymi do innych układów. Umiejętność czytania i przeliczania danych zapisanych przy pomocy rozmaitych jednostek jest umiejętnością dość istotną. Wybrane jednostki układów innych niż układ SI zamieszczono w Tab. 1.2.

Tab. 1.2: Wybrane wielkości oraz ich jednostki w układach innych niż układ SI.

Wielkość	Jednostka	Symbol	Przeliczniki
długość	angstrem	Å	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
	cal	in, "	$1 \text{ in} = 0,0254 \text{ m}$
	stopa	ft	$1 \text{ ft} = 0,304\,800 \text{ m}$
	jard	yd	$1 \text{ yd} = 0,914\,40 \text{ m}$
czas	minuta	min	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	godzina	h	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	dość	d	$1 \text{ d} = 86\,400 \text{ s}$
	rok juliański	a	$1 \text{ a} = 31\,557\,600 \text{ s}$
masa	tona	t	$1 \text{ t} = 1000 \text{ kg}$
	karat metryczny	ct	$1 \text{ ct} = 0,0002 \text{ kg}$
powierzchnia	ar	a	$1 \text{ a} = 100 \text{ m}^2$
	hektar	ha	$1 \text{ ha} = 10^4 \text{ m}^2$
	akr	akr	$1 \text{ akr} = 4046,9 \text{ m}^2$
objętość	mililitr	ml	$1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3$
	litr	l	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
	baryłka	US bbl	$1 \text{ US bbl} = 0,1192 \text{ m}^3$
gęstość		$\frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$	$1 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3} = 0,001 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
		$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 0,001 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ciśnienie	paskal	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2}$
	tor, milimetr słupa rtęci	Tr, mmHg	$1 \text{ Tr} = 1 \text{ mmHg} = 133,32 \text{ Pa}$
	atmosfera fizyczna	atm	$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$
	atmosfera techniczna	at	$1 \text{ at} = 98\,066,5 \text{ Pa}$
	bar	bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
temperatura	kelwin	K	$[\text{K}] = [^{\circ}\text{C}] + 273,15$
	stopnie Celsjusza	$^{\circ}\text{C}$	$[^{\circ}\text{C}] = [\text{K}] - 273,15$
	stopnie Fahrenheita	$^{\circ}\text{F}$	$[^{\circ}\text{F}] = [\text{K}] \cdot \frac{9}{5} - 459,67$
			$[^{\circ}\text{F}] = [^{\circ}\text{C}] \cdot \frac{9}{5} + 32$

### 1.1.3 Przeliczanie jednostek

Mimo rekomendowania podstawowych jednostek układu SI dla definiowania wartości wielkości fizycznych istnieje cały szereg jednostek pochodnych i wtórnych. Stosowanie ich jest wynikiem tradycji w niektórych dziedzinach nauki i techniki (np.: °C, l, g, cm<sup>3</sup>, itd.) bądź stosowaniem innych niż metryczny układów jednostek (np. jednostki angielskie). Jeśli informacja podana jest w jednostkach innych niż wymagane, wówczas przeliczamy je na jednostki wymagane stosując procedury przedstawione przed kolejnymi przykładami.

Przeliczanie jednostek wiąże się z wyznaczeniem odpowiedniego przelicznika, który możemy zapisać słownie w sposób następujący:

$$\text{przelicznik} = \frac{\text{jednostki wymagane}}{\text{jednostki podane}}$$

Przy wyznaczaniu przelicznika konieczne należy wykorzystać analizę wymiarową.

Jeśli uda nam się znaleźć właściwą postać przelicznika, wówczas wzór do przeliczania będzie miał następującą postać:

$$\text{informacja wymagana} = \text{informacja podana} \cdot \text{przelicznik}$$

Przeliczanie jednostek jest możliwe w dwóch kierunkach, np. dla jednostek nm i m możliwe są dwa przeliczniki – nanometry na metry lub odwrotnie:

$$\text{przelicznik nm na m} = \frac{1 \text{ m}}{10^9 \text{ nm}} = 10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{nm}}$$

lub

$$\text{przelicznik m na nm} = \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 10^9 \frac{\text{nm}}{\text{m}}$$

Jednostka na którą przeliczamy znajduje się zawsze w liczniku wyrażenia. Do obliczeń wybieramy ten przelicznik, który daje nam bezpośrednio jednostkę wymaganą w danym problemie. W przelicznikach zaleca się stosowanie dodatnich wykładników potęg, czyli nie należy zapisać przelicznika metrów na nanometry w taki sposób:

$$\text{przelicznik m na nm} = \frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}}$$

choć ten przelicznik pozwoli również otrzymać prawidłowy wynik.

#### **Przykład 1.1: Przeliczanie wtórnych jednostek układu SI na jednostki podstawowe.**

Długość 365 nm wyraż w podstawowej jednostce układu SI (czyli w metrach).

**Plan:** Długość wyrażoną w nanometrach (nm) należy wyrazić w metrach (m). W tym celu wyznaczamy przelicznik wykorzystując podany wzór i Tab. 1.1.

**Rozwiązanie:** Wiedząc (lub odczytując z tabeli), że przedrostek nano odpowiada zalecanej wielokrotności  $e - 9$  (czyli  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) wyznaczamy odpowiedni przelicznik wg wzoru:

$$365 \text{ nm} \cdot \frac{1 \text{ m}}{10^9 \text{ nm}} = 365 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,65 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

**Odpowiedź:** Długości 365 nm odpowiada  $3,65 \cdot 10^{-7}$  m.

**Przykład 1.2: Przeliczanie niezalecanych wtórnych jednostek układu SI na zalecane jednostki wtórne.**

Średnica typowej komórki bakteryjnej wynosi 0,000 32 cm. Wyraż tę wartość w  $\mu\text{m}$ .

**Plan:** Wykonujemy przeliczenie w dwóch etapach – najpierw przeliczamy centymetry na jednostkę podstawową, czyli metry, a w drugim etapie metry na mikrometry. Przelicznik końcowy będzie iloczynem obu mnożników.

**Rozwiązanie:** Najpierw przeliczamy średnicę w centymetrach na metry:

$$0,000\,32\text{ cm} \cdot \frac{1\text{ m}}{10^2\text{ cm}} = 0,000\,32 \cdot 10^{-2}\text{ m} = 3,2 \cdot 10^{-6}\text{ m}$$

a następnie średnicę w metrach na mikrometry:

$$3,2 \cdot 10^{-6}\text{ m} \cdot \frac{10^6\mu\text{m}}{1\text{ m}} = 3,2\mu\text{m}$$

Wynik tych przeliczeń można zapisać jednym równaniem zamiast wykonywać je oddzielnie:

$$0,000\,32\text{ cm} \cdot \frac{1\text{ m}}{10^2\text{ cm}} \cdot \frac{10^6\mu\text{m}}{1\text{ m}} = 3,2\mu\text{m} = 0,000\,32 \cdot 10^4\mu\text{m} = 3,2\mu\text{m}$$

**Odpowiedź:** Średnicy 0,000 32 cm odpowiada  $3,2\mu\text{m}$ .

**Przykład 1.3: Przeliczanie niezalecanych jednostek wtórnych na kombinację podstawowych jednostki układu SI.**

Wyraż gęstość diamentu, która wynosi  $3,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  w jednostkach układu SI.

**Plan:** Jednostką gęstości w układzie SI jest  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ . Należy więc w liczniku przeliczyć gramy na kilogramy ( $10^3\text{ g} = 1\text{ kg}$ ), a w mianowniku centymetry sześcienne na metry sześcienne ( $10^2\text{ cm} = 1\text{ m}$ ) i przelicznik podnieść do trzeciej potęgi.

**Rozwiązanie:** Tworzymy wyrażenie zawierające iloraz dwóch mnożników:

$$3,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\frac{1\text{ kg}}{10^3\text{ g}}}{\left(\frac{1\text{ m}}{10^2\text{ cm}}\right)^3} = 3,51 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 3,51 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

**Odpowiedź:** Gęstości  $3,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  w układzie SI odpowiada gęstość  $3,5 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

**Przykład 1.4: Przeliczanie temperatury ze stopni Celsjusza na kelwiny oraz stopnie Fahrenheita.**

Wyraż temperaturę ciała o temperaturze  $37,00^\circ\text{C}$  w skali Fahrenheita i skali Kelvina.

**Plan:** Do obliczeń wykorzystujemy zależności między skalami temperatur określone w Tab. 1.2.

**Rozwiązanie:** Przeliczamy temperaturę w skali Celsjusza na temperaturę w skali Fahrenheita:

$$37,00^{\circ}\text{C} = \frac{9}{5} \cdot 37,00 + 32 = 98,60^{\circ}\text{F}$$

Uwaga. Przeliczniki jednostek  $9/5$  oraz  $32$  we wzorze przeliczającym są uważane za liczby dokładne. Nie wpływają więc na liczbę cyfr znaczących wyniku końcowego.

Przeliczamy temperaturę w skali Celsjusza na temperaturę w skali termodynamicznej:

$$37,00^{\circ}\text{C} = 37,00 + 273,15 = 310,15\text{ K}$$

**Odpowiedź:** Temperaturze  $37,00^{\circ}\text{C}$  odpowiadają temperatury:  $98,60^{\circ}\text{F}$  i  $310,15\text{ K}$ .

### 1.1.4 Cyfry znaczące oraz zasady zaokrąglania liczb

Liczby stosowane w opisie zjawisk chemicznych i fizycznych dzielą się na liczby dokładne i liczby niepewne. Liczby dokładne to liczby posiadające z definicji dokładną wartość (np.  $1\text{ kg} = 1000\text{ g}$ ), bądź liczby całkowite, wynikające z zliczenia obiektów (np. 12 jajek w tuzinie, 115 studentów na wykładzie, 2 cząsteczki związku chemicznego w równaniu stechiometrycznym).

Natomiast wszystkie wyniki pomiarów są liczbami niepewnymi. Ponieważ dokładność każdego pomiaru zależy od wielu czynników, jak stopień niezawodności przyrządu pomiarowego i umiejętności badacza, to przyjmuje się zasadę, że ostatnia cyfra po prawej stronie podanej wartości jest obciążona błędem  $\pm 1$ . Oznacza to, że wartości mierzone są podawane w taki sposób, że jedynie ostatnia cyfra jest niepewna. Wszystkie cyfry opisujące mierzoną wartość, wliczając w to ostatnią cyfrę obciążoną błędem, określa się jako cyfry znaczące.

Liczbę cyfr znaczących występujących w wyniku pomiaru określa się według następujących zasad:

- Wszystkie cyfry niezerowe są zawsze znaczące np.  $425\text{ cm}$ ,  $2,6\text{ g}$ .
- Zera pomiędzy cyframi niezerowymi są zawsze znaczące np.  $1003\text{ kg}$  (cztery cyfry znaczące);  $5,02\text{ m}$  (trzy cyfry znaczące).
- Zera na lewo od pierwszej cyfry znaczącej nigdy nie są znaczące ponieważ określają jedynie położenie przecinka dziesiętnego np.  $0,03\text{ g}$  (jedna cyfra znacząca);  $0,0048\text{ cm}^3$  (dwie cyfry znaczące).
- Zera na prawo od ostatniej cyfry niezerowej oraz po przecinku są zawsze znaczące np.  $0,0400\text{ g}$  (trzy cyfry znaczące);  $2,0\text{ s}$  (dwie cyfry znaczące). Zera na prawo od cyfry niezerowej w liczbach nie zawierających przecinka mogą być lub nie być traktowane jako cyfry znaczące np.  $120\text{ mm}$  (dwie lub trzy cyfry znaczące),  $10\,400\text{ kg}$  (trzy, cztery, lub pięć cyfr znaczących). Aby ujednolicić zapis wyników pomiarów oraz wyników opartych na nich obliczeń, a przy tym uniknąć niejednoznaczności co do liczby cyfr znaczących zaleca się generalne zapisywanie wartości w notacji naukowej.

Zapis liczby  $x$  w notacji naukowej (albo wykładniczej) polega na przedstawieniu cyfr znaczących w formie liczby rzeczywistej należącej do przedziału lewostronnie domkniętego (a prawostronnie otwartego)  $[1, 10)$  nazywanych mantysą ( $M$ ) pomnożonej przez taką potęgę liczby 10 nazywaną cechą ( $E$ ), aby wynik mnożenia odtwarzał wartość tej liczby.

Termin mantysa posiada inne znaczenie w logarytmach liczb – powinno się jednak wtedy używać pełnej nazwy – mantysa logarytmu. Zarówno cecha, jak i mantysa mogą być liczbami dodatnimi lub ujemnymi (znak  $+$  jest znakiem domyślnym i zazwyczaj się go pomija):

$$x = M \cdot 10^E$$

W modyfikacji zapisu naukowego, zwanej notacją inżynierską, dla cechy  $E$  stosuje się tylko potęgi, które są podzielne przez 3, co bardzo ułatwia ewentualne stosowanie przedrostków wielokrotności układu SI – konsekwencja zastosowania takich potęg liczby 10 jest umieszczenie mantysy  $M$  w przedziale lewostronnie domkniętym  $[1, 1000)$ .

Notacja naukowa (lub inżynierska) umożliwia przedstawianie liczb dowolnej wielkości w postaci zaokrąglonej do dowolnej liczby cyfr znaczących w sposób jednoznaczny, ponieważ mantysa zawiera wszystkie cyfry znaczące. Tylko od nas zależy z jaką dokładnością chcemy użyć liczby w dalszych obliczeniach, np. masę 10 400 kg przedstawioną w zapisie pozycyjnym można jednoznacznie zapisać w notacji naukowej z trzema, czterema lub pięcioma cyframi znaczącymi:

$$1,04 \cdot 10^4 \text{ kg (trzy cyfry znaczące)}$$

$$1,040 \cdot 10^4 \text{ kg (cztery cyfry znaczące)}$$

$$1,0400 \cdot 10^4 \text{ kg (pięć cyfr znaczących)}$$

Stosując zapis w notacji naukowej i uwzględniając podane zasady unika się niejednoznaczności w określaniu liczby cyfr znaczących.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że prekursorem wykładniczego zapisu liczb był Archimedes z Syrakuz, który w III wieku p.n.e. chciał oszacować liczbę ziaren piasku we wszechświecie i musiał znaleźć sposób zapisu wielkich liczb (Grecy liczyli wtedy tylko do 10 000). Archimedes rozumiał już wówczas, co to znaczy podnieść liczbę do kwadratu, w związku z tym potrafił sobie wyobrazić liczbę  $10\,000^2 = 10^8$ , którą uczynił podstawą swojego systemu potęgowego i w tej skali przedstawił swoje obliczenia. Wg niego liczba ziaren piasku we wszechświecie (w przeliczeniu na potęgę liczby 10) wynosi około  $10^{63}$ .

Dane pomiarowe są liczbami niepewnymi, co oznacza, że wyniki obliczeń opartych na tych danych są równie niepewne. Istotne jest więc określenie liczby cyfr znaczących w wyniku obliczeń tak, aby liczba ta pokrywała się z liczbą cyfr znaczących w danych. Tak więc, nie można podawać, że gęstość próbki materiału o masie 2,41 g i objętości  $1,4 \text{ cm}^3$  jest równa:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{2,41 \text{ g}}{1,4 \text{ cm}^3} = 1,721\,428 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

co wynika z odczytu na kalkulatorze. Aby być w zgodzie z istotą cyfr znaczących należy wyniki obliczeń zaokrąglić do prawidłowej liczby cyfr znaczących pamiętając, że niedokładność pomiarów powoduje niedokładność wyniku obliczeń.



Zaokrąglanie wyniku obliczeń oparte jest na zastosowaniu niżej podanych reguł:

- W operacjach mnożenia i dzielenia liczba cyfr znaczących w wyniku powinna być identyczna z liczbą cyfr znaczących w pomiarze z najmniejszą liczbą cyfr znaczących.
- W operacjach dodawania i odejmowania wynik nie może zawierać więcej cyfr po przecinku dziesiętnym niż jakkolwiek z danych. W przypadku braku przecinków, dokładność jest określana przez pomiar najmniej dokładny.
- W przypadku mnożenia lub dzielenia przez liczbę całkowitą lub liczbę dokładną niepewność wyniku jest określona przez wartość mierzoną.

Prawie każdy wynik otrzymany podczas obliczeń zawiera więcej cyfr znaczących niż określają to powyższe reguły. Powoduje to konieczność zaokrąglenia wyników w sposób następujący:

- Wynik zaokrągla się w górę jeśli pierwsza pomijana cyfra jest większa niż 5, np. 7,268 zaokrągla się do 7,3 jeśli wynik winien zawierać dwie cyfry znaczące.
- Wynik zaokrągla się w dół jeśli pierwsza pomijana cyfra jest mniejsza niż 5, np. 4,3245 zaokrągla się do 4,32 jeśli wymagana liczba cyfr znaczących w wyniku winna być równa trzy.
- W przypadku liczb kończących się cyfrą 5, wynik zaokrągla się do najbliższej cyfry parzystej, np. 3,65 do 3,6, a 3,55 również do 3,6.
- Zaokrąglanie zawsze przeprowadza się jednorazowo na końcu obliczeń – wynik obliczeń 15,348 zaokrągla się np. do 15,3 (jeśli wymagane są trzy cyfry znaczące). Stosując procedurę zaokrąglania stopniowego uzyskalibyśmy wynik nieprawidłowy, gdyż wówczas 15,348 w pierwszym etapie zaokrąglamy do 15,35, a następnie do 15,4.

#### **Przykład 1.5: Wyrażanie liczb w notacji naukowej.**

Wyraź następujące liczby dziesiętne w notacji naukowej: a) 642,9    b) 438 734    c) 0,000 531  
d) 220.

**Rozwiązanie:** Zgodnie z definicją notacji naukowej w celu wyrażenia wartości należy umieścić przed przecinkiem dziesiętnym cyfrę niezerową i określić liczbę cyfr mnożonych przez potęgę dziesięciu.

**Odpowiedź:**

- a)  $642,9 = 6,429 \cdot 10^2$
- b)  $438\,734 = 4,387\,34 \cdot 10^5$
- c)  $0,000\,531 = 5,31 \cdot 10^{-4}$
- d)  $220 = 2,20 \cdot 10^2$  lub  $2,2 \cdot 10^2$  (zmniejszenie liczby cyfr znaczących)

**Przykład 1.6: Określanie liczby cyfr znaczących na podstawie zapisu liczby.**

Podaj liczbę cyfr znaczących w następujących liczbach: a) 420,0 g b) 0,002 04 m  
c) 0,0300 mm d) 120 m<sup>3</sup>.

**Rozwiązanie:** Cyfry znaczące to cyfry w liczbie określającej wynik pomiaru. W celu wyznaczenia liczby cyfr znaczących należy wyrazić wartość w notacji naukowej.

**Odpowiedź:**

- a) Cztery cyfry znaczące – wynik zapisujemy jako  $4,200 \cdot 10^2$  g; zera na prawo od cyfry niezerowej, z uwzględnieniem przecinka, są cyframi znaczącymi.
- b) Trzy cyfry znaczące – wynik zapisujemy jako  $2,04 \cdot 10^{-3}$  m; zera na lewo, od cyfry niezerowej nie są znaczące; zera między cyframi niezerowymi są znaczące.
- c) Trzy cyfry znaczące – wynik zapisujemy jako  $3,00 \cdot 10^{-2}$  mm.
- d) Dwie/trzy cyfry znaczące – wynik zapisujemy jako  $1,2 \cdot 10^2$  m<sup>3</sup> lub  $1,20 \cdot 10^2$  m<sup>3</sup>; ponieważ zera na prawo od cyfry niezerowej bez przecinka dziesiętnego są wieloznaczne, stąd zapis w notacji naukowej zawsze jednoznacznie określa liczbę cyfr znaczących.

**Przykład 1.7: Określanie liczby cyfr znaczących sum i różnic.**

Do zlewki o masie 52,3812 g nasypano 6,2 g soli. Oblicz końcową masę zlewki.

**Rozwiązanie:** Należy pamiętać, że wynik obliczenia opartego na danych pomiarowych zależy od dokładności pomiarów. Określając niepewność pomiarów przyjmujemy, że ostatnia cyfra znacząca jest obarczona błędem  $\pm 1$ . Stosując proste obliczenie, otrzymujemy:

$$52,3812 \text{ g} + 6,2 \text{ g} = 58,5812 \text{ g}$$

W przypadku dodawania lub odejmowania liczba miejsc dziesiętnych w wyniku powinna być identyczna z najmniejszą liczbą miejsc dziesiętnych w danych. Pamiętając o zasadach zaokrąglania wynik naszego obliczenia wynosi 58,6 g.

Prawidłowość takiego postępowania można łatwo udowodnić. Wartość 6,2 g wynika z pomiaru i jako wartość niepewna jest obarczona błędem  $\pm 0,1$ ; analogicznie wartość 52,3812 g jest obarczona błędem  $\pm 0,0001$ . Uwzględniając limity błędów otrzymujemy dwie graniczne wartości pierwotnego obliczenia:

$$52,3811 \text{ g} + 6,1 \text{ g} = 58,4811 \text{ g}$$

$$52,3813 \text{ g} + 6,3 \text{ g} = 58,6813 \text{ g}$$

Stosując zasady zaokrąglania otrzymamy więc dwie graniczne wartości 58,5 g i 58,7 g, czyli  $\pm 0,1$  od naszego wyniku to 58,6 g.

**Odpowiedź:** Końcowa masa zlewki to 58,6 g.

**Przykład 1.8: Określanie liczby cyfr znaczących iloczynów i ilorazów.**

Objętość badanej próbki materiału wynosi 5,4 cm<sup>3</sup>, a jej masa 8,47 g. Obliczona gęstość

tej próbki wynikająca z odczytu na kalkulatorze wynosi  $1,568\,518 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Jaką wartość należy podać?

**Rozwiązanie:** Wartości objętości i masy wynikają z pomiarów i są wartościami niepewnymi (obarczone błędami  $\pm 0,1$  i  $\pm 0,01$  odpowiednio). W przypadku mnożenia lub dzielenia liczba cyfr znaczących powinna być identyczna z najmniejszą liczbą cyfr znaczących w danych:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{8,47 \text{ g}}{5,4 \text{ cm}^3} = 1,568\,518\,5\dots = 1,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

**Odpowiedź:** Należy podać wartość  $1,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

**Przykład 1.9: Określanie liczby cyfr znaczących wyniku działań połączone z przeliczaniem jednostek.**

Elektron potrzebuje  $6,22 \cdot 10^{-9} \text{ s}$  aby pokonać szerokość ekranu telewizora wynoszącą 22 in. Jaka jest prędkość elektronu w  $\frac{\text{km}}{\text{h}}$ ?

**Rozwiązanie:** Rozwiązanie wymaga wykorzystania podstawowej zależności – prędkość jest stosunkiem przebytej drogi do potrzebnego na przemieszczenie czasu. Ponadto należy wykorzystać odpowiednie przeliczniki jednostek:

$$v = \frac{22 \text{ in}}{6,22 \cdot 10^{-9} \text{ s}} \cdot \frac{0,0254 \text{ m}}{1 \text{ in}} \cdot \frac{1 \text{ km}}{1000 \text{ m}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = \frac{22 \cdot 0,0254 \cdot 3600 \text{ km}}{6,22 \cdot 10^{-9} \cdot 1000 \text{ h}} = 3,234\,212 \cdot 10^8 \frac{\text{km}}{\text{h}}$$

Wynik należy zaokrąglić do dwóch cyfr znaczących, ponieważ dana o najmniejszej liczbie cyfr znaczących zawiera dwie cyfry znaczące (22 in). Należy również pamiętać, że przeliczniki jednostek są zdefiniowane zawsze jako liczby dokładne.

**Odpowiedź:** Prędkość elektronu to  $3,2 \cdot 10^8 \frac{\text{km}}{\text{h}}$ .

**Przykład 1.10: Określanie liczby cyfr znaczących wyniku działań połączone z przeliczaniem jednostek.**

W próbce krwi o objętości 2,5 ml stwierdzono obecność 2,13 mg glukozy. Ile kg glukozy zawiera 5,2 l krwi?

**Rozwiązanie:** Stosujemy zalecany sposób przeliczania jednostek.

$$m = 2,13 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \cdot \frac{5,2 \text{ l}}{2,5 \text{ ml}} \cdot \frac{10^3 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = \frac{2,13 \cdot 5,2 \cdot 10^3}{10^6 \cdot 2,5} \text{ kg} = 0,004\,430 \text{ kg}$$

Zgodnie z zasadą określania liczby cyfr znaczących w operacjach mnożenia lub dzielenia w końcowym wyniku należy podać dwie cyfry znaczące.

**Odpowiedź:** 5,2 l zbadanej krwi zawiera 0,0044 kg glukozy.

## 1.2 Wzory związków chemicznych

### 1.2.1 Wzory Lewisa

Związek chemiczny jest efektem wiązania się atomów i powstawania cząsteczek lub jonów. Wiązanie między atomami powstaje, jeżeli energia utworzonej cząsteczki/jonów jest mniejsza od sumy energii oddzielnych atomów. W tworzeniu wiązań i związków uczestniczą elektrony walencyjne (zewnętrznej powłoki elektronowej), przy czym cząsteczki powstają jedynie wówczas, gdy w wyniku reakcji każdy atom osiąga trwałą konfigurację elektronową. Atomy mogą osiągać trwałą konfigurację elektronową przez oddawanie, przyłączanie lub współlnianie elektronów. Zgodnie z tym, można zdefiniować dwa skrajne typy wiązań chemicznych:

- **Wiązanie jonowe** uwarunkowane całkowitym przejściem jednego lub większej liczby elektronów z jednego atomu na inny.
- **Wiązanie kowalencyjne** polegające na współlnieniu dwóch lub więcej elektronów przez dwa (rzadko trzy) atomy.

Zgodnie z zasadą, że w tworzeniu wiązań chemicznych biorą udział elektrony walencyjne, istotne jest zilustrowanie ich zachowania się w procesie tworzenia wiązań. Amerykański chemik G. N. Lewis [lu:is] zaproponował prosty sposób przedstawiania rozmieszczenia elektronów walencyjnych w atomie i śledzenie ich przemieszczania w trakcie tworzenia wiązania chemicznego. Wzór Lewisa obejmuje symbol pierwiastka i kropkę dla każdego elektronu walencyjnego. I tak, kropkowy wzór Lewisa dla atomu chloru jest następujący:



Wzory Lewisa dla izolowanych atomów otrzymuje się poprzez umiejscowienie elektronów walencyjnych (reprezentowanych przez kropki) z prawej, lewej, górnej i dolnej strony symbolu pierwiastka. Zaczynając z dowolnej strony umieszczamy kropki do momentu uzyskania czterech niesparowanych elektronów wokół symbolu. Jeśli atom posiada więcej niż cztery elektrony walencyjne pozostałe elektrony dodajemy kolejno do niesparowanych elektronów tworząc cztery pary. Procedura ta nie dotyczy atomów z bloku d posiadających więcej niż 8 elektronów walencyjnych.

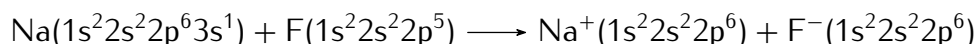


Kolejność umieszczania pojedynczych lub sparowanych elektronów wokół symbolu pierwiastka jest dowolna. Należy pamiętać, że formalny sposób rozmieszczania elektronów walencyjnych wg Lewisa nie uwzględnia zasad rozbudowy powłok elektronowych.

### 1.2.2 Wzory związków jonowych

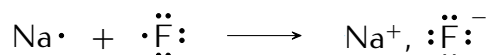
Jeżeli minimum energii dla powstającego związku może zostać osiągnięte w wyniku całkowitego przeniesienia jednego lub większej liczby elektronów z jednego atomu do drugiego, wówczas

powstają jony, których elektrostatyczne przyciąganie się wiąże atomy ze sobą – powstaje wiązanie jonowe. Przykładowo dla cząsteczki fluorku sodu mechanizm ten można zapisać następująco:



Elektrododatni atom sodu traci swój elektron 3s, który przenoszony jest na orbital 2p elektroujemnego atomu fluoru i w efekcie powstaje para jonowa  $\text{Na}^+\text{F}^-$ . Wynikiem przeniesienia elektronu jest więc powstanie oktetu elektronów (konfiguracja  $s^2 p^6$ ) w każdym z atomów.

Stosując metodę Lewisa można ten mechanizm zapisać następująco:



Efektem jest wzór Lewisa fluorku sodu. Tworzenie oktetu (konfiguracja poprzedzającego gazu szlachetnego) jest charakterystyczne dla wszystkich kationów pierwiastków grup głównych z wyjątkiem wodoru (atom wodoru tracąc elektron pozostawia nieosłonięty proton  $\text{H}^+$ , albo przyłącza elektron z utworzeniem anionu wodorkowego  $\text{H}^-$  o konfiguracji helu), litu oraz berylu (kationy  $\text{Li}^+$  oraz  $\text{Be}^{2+}$  posiadają dubletową konfigurację  $1s^2$  atomu helu). Natomiast jednoatomowe aniony posiadają zawsze konfigurację elektronową kolejnego gazu szlachetnego.

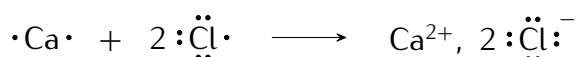
Konkludując, w ujęciu Lewisa powstawanie wiązań jonowych przedstawiane jest jako utrata lub przyłączanie elektronów prowadzące do uzyskania przez łączące się atomy oktetu (dubletu) elektronowego. Należy pamiętać, że wiązanie jonowe tworzy się między atomami o charakterze elektrododatnim i elektroujemnym (znaczną różnicą elektroujemności) oraz że w rzeczywistości żadne wiązanie nie jest czysto jonowe. Niektóre pierwiastki, należące do bloku p, mogą tworzyć więcej niż jeden typ kationu. Jest to konsekwencja efektu nieczynnej (biernej) pary elektronowej. Np. atomy cyny posiadające cztery elektrony walencyjne o konfiguracji  $s^2 p^2$  mogą tworzyć kationy  $\text{Sn}^{2+}$  w wyniku utraty elektronów  $p^2$  oraz kationy  $\text{Sn}^{4+}$  tracąc elektrony  $s^2 p^2$ . Występująca w tym przypadku zmienna wartościowość (II i IV) wynika z różnicy energii elektronów s i p, zwłaszcza w przypadku ciężkich pierwiastków grup 13 i 14. Zmienna wartościowość charakteryzuje również atomy pierwiastków bloku d, co wynika z możliwości utraty zmiennej ilości elektronów d podczas tworzenia kationów. Mimo, że elektrony d nie są zwykle traktowane jako elektrony walencyjne, wydaje się być celowe ich uwzględnianie we wzorach Lewisa związków jonowych tworzonych przez atomy metali przejściowych.

#### Przykład 1.11: Rysowanie wzorów Lewisa dla związków jonowych.

Narysuj wzór Lewisa dla chlorku wapnia.

**Rozwiązanie:** Wapń należy do 2 grupy układu okresowego i posiada dwa elektrony walencyjne  $s^2$ . Tworząc kation traci te dwa elektrony uzyskując strukturę elektronową poprzedniego gazu szlachetnego, natomiast atom chloru posiada siedem elektronów walencyjnych  $s^2 p^5$  i tworząc anion pozyskuje jeden elektron tworząc oktet. Ponieważ łącząc jony musimy uzyskać związek obojętny to z bilansu traconych i przyjmowanych elektronów wynika stosunek jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  równy 1:2.

**Odpowiedź:**



**Przykład 1.12: Rysowanie wzorów Lewisa dla związków jonowych posiadających bierną parę elektronową.**

Narysuj wzór Lewisa dla tlenku cyny SnO.

**Rozwiązanie:** Atom tlenu posiada sześć elektronów walencyjnych  $s^2p^4$  i tworząc anion o strukturze oktetu może przyjąć dwa elektrony. Atom cyny posiada cztery elektrony walencyjne  $s^2p^2$  i dla zachowania obojętności SnO może oddać jedynie dwa elektrony tworząc kation. Przykład ten ilustruje efekt biernej pary elektronowej.

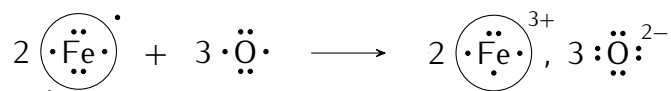
**Odpowiedź:**

**Przykład 1.13: Rysowanie wzorów Lewisa dla związków jonowych posiadających elektrony d.**

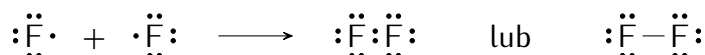
Narysuj wzór Lewisa dla tlenku żelaza(III).

**Rozwiązanie:** Wzór tlenku żelaza(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wskazuje, że aby zbilansować sześć elektronów przyjmowanych przez trzy atomy tlenu, każdy atom żelaza tworząc kation musi oddać trzy elektrony. Struktura elektronowa Fe to  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , co oznacza, że w tworzeniu kationu biorą udział dwa elektrony s i jeden elektron d mimo, że elektron d formalnie nie jest traktowany jako elektron walencyjny. Dlatego wzór Lewisa dla atomu żelaza zapisujemy w sposób, który jednoznacznie opisuje odrębny charakter elektronów d (w przypadkach gdy powłoka d zawiera 10 elektronów, należy ją pominąć).

**Odpowiedź:**

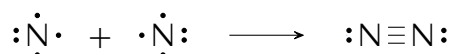
**1.2.3 Wzory związków kowalencyjnych**

Jeśli dwa atomy niemetalu (zbliżone elektroujemności) nie mogą stworzyć wiązania jonowego wówczas istnieje alternatywna możliwość utworzenia wiązania przez uwspólnienie par elektronów. Ten rodzaj wiązania nazywa się wiązaniem kowalencyjnym. Uwspólnienie elektronu (częściowe uwolnienie) obniża jego energię, co zapewnia trwałość powstałego wiązania oraz umożliwia uzyskanie przez atom konfiguracji gazu szlachetnego. Wg reguły oktetu sformułowanej przez Lewisa w przypadku powstawania wiązania kowalencyjnego atomy dążą w stopniu możliwie maksymalnym do skompletowania oktetu przez uwspólnienie par elektronowych. I tak, atom fluoru ma siedem elektronów walencyjnych ( $s^2p^5$ ) i do uzyskania oktetu potrzebuje dodatkowego elektronu. Może osiągnąć oktet przez uwspólnienie swego elektronu z innym „dawcą” elektronu, np. drugim atomem fluoru:



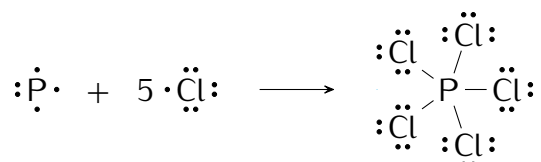
Wzór Lewisa cząsteczki  $\text{F}_2$  wskazuje jednocześnie, że zawiera ona pary elektronowe nie tworzące wiązań (tzw. wolne pary elektronowe). Konsekwencją reguły oktetu jest możliwość tworzenia

wiązań kowalencyjnych przez więcej niż jedną parę elektronową, co prowadzi do wiązań wielokrotnych. Np. w przypadku cząsteczki  $N_2$  występuje wiązanie potrójne:



Wzory Lewisa związków kowalencyjnych przedstawiają struktury elektronowe jako uwspólnione (kreski) i wolne (pary kropek) pary elektronowe (choć spotykane są zapisy wykorzystujące same kreski, lub same kropki). Liczba wiązań kowalencyjnych, które może utworzyć atom danego pierwiastka określa jego wartościowość (walencyjność). Liczba par elektronowych wiążących dwa atomy to rząd wiązania (1 dla  $F_2$ , 3 dla  $N_2$ ).

Arbitralne stosowanie reguły oktetu jest zasadne dla pierwiastków z drugiego okresu (dla pierwszego okresu obowiązuje reguła dubletu). Atomy pierwiastków okresu trzeciego i wyższych z racji dostępności wolnych orbitali d mogą uzyskać strukturę rozszerzonej powłoki walencyjnej („rozszerzonego oktetu”) i wartościowość wyższą niż 4. Np. atom fosforu w cząsteczce  $PCl_5$  wykorzystuje wolne orbitale d dla uwspólnienia piątej pary elektronów:

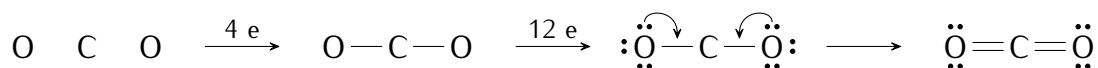


W przypadku cząsteczek lub jonów wieloatomowych istotne jest określenie, który z atomów pełni rolę atomu centralnego. Z reguły rolę tę pełni atom pierwiastka o najmniejszej elektroujemności (najniższej energii jonizacji). Kolejna pomocna reguła to rozmieszczanie atomów symetrycznie wokół atomu centralnego np. OSO, a nie SOO; FOF, a nie OFF (jednym z wyjątków jest cząsteczka  $N_2O$  o strukturze NNO – patrz reguła pierwsza).

Uwzględnianie przedstawionych powyżej reguł pozwala na konstruowanie wzoru Lewisa dla dowolnej cząsteczki wieloatomowej. W tym celu należy postępować wg następującej procedury:

1. Określ całkowitą liczbę elektronów walencyjnych we wszystkich atomach wieloatomowej cząsteczki lub jonu. Dla wieloatomowego jonu dodaj jeden elektron na każdy ładunek ujemny lub odejmij jeden elektron na każdy ładunek dodatni.
2. Narysuj najbardziej prawdopodobne rozmieszczenie atomów w cząsteczce uwzględniając podane poprzednio reguły.
3. Połącz parą elektronową (pojedynczym wiązaniem) każde dwa połączone ze sobą atomy.
4. Skompletuj oktet wokół możliwie największej liczby atomów związanych z atomem centralnym poprzez umieszczenie brakującej do oktetu liczby elektronów w postaci wolnych par.
5. Pozostałe (nie wykorzystane) elektrony umieść na atomie centralnym.
6. Jeśli brakuje elektronów do utworzenia oktetu wokół atomu centralnego, utwórz wiązania wielokrotne zamieniając wolną parę elektronów w parę wiążącą. Pamiętaj o możliwości rozszerzonej powłoki walencyjnej („rozszerzonego oktetu”) dla atomów pierwiastków trzeciego okresu i dalszych.

A zatem:



**Przykład 1.14: Rysowanie wzorów Lewisa dla związków kowalencyjnych, w których niektóre atomy nie spełniają reguły oktetu.**

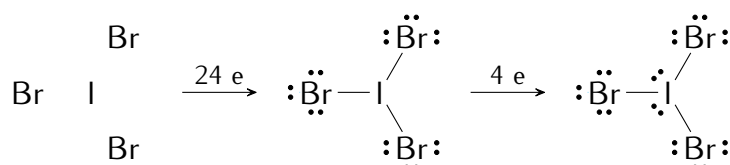
Narysuj wzór Lewisa dla tribromku jodu,  $\text{IBr}_3$ .

**Rozwiązanie:** Całkowita liczba elektronów walencyjnych wynosi:

$$7(\text{atom I}) + 3 \cdot 7(\text{trzy atomy Br}) = 28$$

Typowe wiązanie dla krańcowych (terminalnych) atomów bromu to wiązanie pojedyncze, a zatem niewykorzystane 4 elektrony umieszczamy na centralnym atomie jodu, który w ten sposób uzyskuje konfigurację rozszerzonego oktetu.

**Odpowiedź:**



**Przykład 1.15: Rysowanie wzorów Lewisa wieloatomowych jonów.**

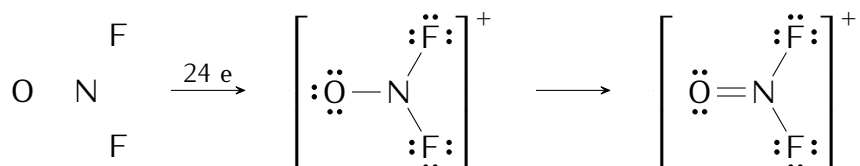
Narysuj wzór Lewisa dla jonu  $[\text{NOF}_2]^+$ .

**Rozwiązanie:** Całkowita liczba elektronów walencyjnych wynosi:

$$5(\text{atom N}) + 2 \cdot 7(\text{dwa atomy F}) + 6(\text{atom O}) - 1(\text{ładunek dodatni}) = 24$$

Atomem centralnym jest atom azotu (najniższa elektroujemność). Wykorzystanie wszystkich elektronów nie gwarantuje struktury oktetu dla atomu centralnego. Stąd konieczność wykorzystania wolnej pary jednego z atomów skrajnych do utworzenia wiązania podwójnego z atomem azotu. Ponieważ skrajne atomy fluoru mogą tworzyć jedynie wiązanie pojedyncze, stąd jedynym możliwym „dawcą” pary wiążącej może być atom tlenu zdolny tworzyć wiązanie podwójne typowe dla skrajnych atomów pierwiastków 16 grupy układu okresowego.

**Odpowiedź:**



**Przykład 1.16: Rysowanie wzorów Lewisa rodników.**

Narysuj wzór Lewisa dla tlenku azotu(II),  $\text{NO}$ .

**Rozwiązanie:** Większość trwałych i obojętnych cząsteczek posiada parzystą liczbę elektronów walencyjnych, co jest konsekwencją reguły oktetu. W przypadku cząsteczki tlenku azotu(II)



liczba elektronów walencyjnych wynosi:

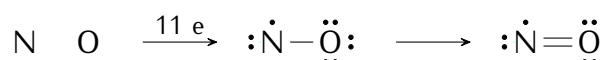
$$5(\text{atom N}) + 6(\text{atom O}) = 11$$

Cząsteczka posiadająca nieparzystą liczbę elektronów walencyjnych nosi nazwę rodnika.

Nieparzysty elektron umieszczamy z reguły na mniej elektroujemnym atomie. Ponadto tworzymy wiązanie podwójne, gdyż wówczas atom azotu posiada siedem elektronów, czyli strukturę najbliższą oktetowi.

Rodniki są kolejnym wyjątkiem od reguły oktetu (po strukturach rozszerzonego oktetu).

**Odpowiedź:**



### 1.2.4 Ładunek formalny – kryterium prawdopodobieństwa wzorów Lewisa

Ładunek formalny atomu (w cząsteczce lub jonie) odpowiada ładunkowi, jaki pozostałby na nim, gdyby wszystkie wiązania kowalencyjne uległy zerwaniu, a tworzące je elektrony zostałyby równo rozdzielone między związane atomy. W bardziej precyzyjnym języku matematycznym definicję tę można zapisać w następujący sposób:

$$FC = V - L - \frac{1}{2}S$$

gdzie:

$V$  – liczba elektronów walencyjnych w wolnym atomie

$L$  – liczba elektronów tworzących wolne pary (ew. pojedyncze elektrony w rodnikach)

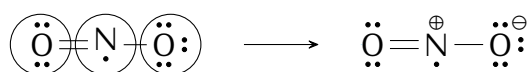
$S$  – liczba elektronów uwspólnionych

Ponadto można zastosować metodę graficzną:

- zakreślamy koła wokół atomów tworzących cząsteczkę
- obliczamy liczbę elektronów w zakreślonym kole dla każdego atomu (parę wiążącą dzielimy na pół)
- obliczamy ładunek formalny odejmując od liczby elektronów walencyjnych liczbę elektronów w kole

Ładunki formalne będziemy oznaczać symbolami  $\oplus$  i  $\ominus$ . Dla jonów jednoatomowych ładunki formalne będziemy pomijać (ładunek formalny jest wtedy tożsamy z ładunkiem jonu).

Przykładowo dla rodnika  $\text{NO}_2^*$ :



Obliczamy różnice:  $6-6 = 0$  dla pierwszego atomu tlenu,  $5-4 = +1$  dla atomu azotu i  $6-7 = -1$  dla drugiego atomu tlenu.

Koła są oczywiście tylko koncepcją i można stosować tą metodę bez ich rysowania.

Ładunek formalny jest jednym z kryteriów prawdopodobieństwa wzorów Lewisa. Należy pamiętać, że stosowanie tego kryterium jest uprawnione jedynie dla prawidłowych struktur. Najbardziej prawdopodobny wzór Lewisa to taki, dla którego ładunki formalne są najmniejsze, albo dla którego suma bezwzględnych wartości ładunków formalnych jest najmniejsza. Z kolei, w przypadku cząsteczki, której najbardziej prawdopodobny wzór Lewisa charakteryzuje się sumą bezwzględnych wartości ładunków formalnych większą od zera, wówczas dodatni ładunek formalny powinien być umiejscowiony na najmniej elektroujemnym atomie, a ujemny ładunek formalny na najbardziej elektroujemnym atomie. Ponadto suma ładunków formalnych dla jonów jest równa ładunkowi jonu (a dla cząsteczek wynosi 0).

Postępując zgodnie z regułami i procedurą opisaną poprzednio np. dla cząsteczki  $\text{SO}_2$  możliwe są dwa prawidłowe wzory Lewisa (drugi z rozszerzonym oktetem).

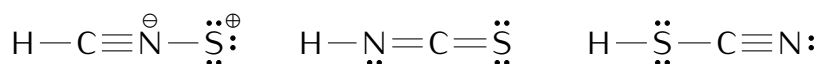
$$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{O}}: \quad \ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}} \\ \begin{array}{cccccc} V & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ L & -4 & -2 & -6 & -4 & -2 & -4 \\ S/2 & -2 & -3 & -1 & -2 & -4 & -2 \\ \hline FC & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{array} \end{array}$$

Dla  $\text{SO}_2$  najbardziej prawdopodobny jest więc wzór drugi (suma bezwzględnych wartości  $\sum |FC| = 0$ ), a nie pierwszy ( $\sum |FC| = 2$ ).

#### Przykład 1.17: Wybór najbardziej prawdopodobnego wzoru Lewisa.

Dla następujących izomerów kwasu tiocyjanowego narysuj wzory Lewisa, oblicz ładunki formalne oraz wybierz wzór najbardziej prawdopodobny: HCNS, HNCS i HSCN.

**Rozwiązanie:** Rysujemy wzory Lewisa spełniające regułę oktetu (dubletu dla H), a następnie dowolną metodą obliczamy ładunki formalne:



**Odpowiedź:** Minimum wartości ładunków formalnych występuje dla wzoru drugiego i trzeciego. Stąd stosując kryterium ładunku formalnego przyjmujemy, że oba wzory są równoważne i w równym stopniu prawdopodobne. Faktycznie dowiedziono, że zarówno kwas tiocyjanowy  $\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$  i izotiocyanowy  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  istnieją ze sobą w równowadze tautomerycznej.

#### Przykład 1.18: Rysowanie wzorów Lewisa z możliwością wystąpienia rozszerzonego oktetu oraz wybór wzoru najbardziej prawdopodobnego.

Zaproponuj możliwe wzory Lewisa dla jonu  $\text{SO}_3^{2-}$ . Oblicz ładunki formalne i wybierz wzór najbardziej prawdopodobny.

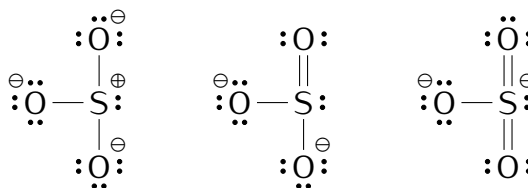
**Rozwiązanie:** Catkowita liczba elektronów walencyjnych dla jonu  $\text{SO}_3^{2-}$  wynosi:

$$6(\text{atom S}) + 3 \cdot 6(\text{trzy atomy S}) + 2(\text{dwa ładunki ujemne}) = 26$$

Tworzymy możliwe wzory Lewisa i obliczamy dla nich ładunki formalne pamiętając, że atomem centralnym jest mniej elektroujemny atom S, dla którego możliwa jest struktura rozszerzonego

oktetu.

**Odpowiedź:**



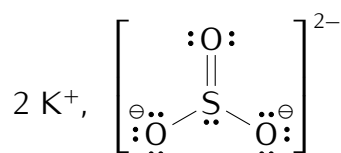
Minimalny ładunek formalny występuje dla wzoru drugiego i trzeciego. Wiedząc, że jon  $\text{SO}_3^{2-}$  wywodzi się z dwuzasadowego kwasu  $\text{H}_2\text{SO}_3$  najbardziej prawdopodobny jest wzór drugi, chociaż powłoka walencyjna atomu S jest rozszerzona do 10 elektronów. Ponadto, sumaryczny ładunek formalny  $-2$  jest równy ładunkowi jonu, co jest zgodne z istotą wzorów Lewisa dla jonów.

**Przykład 1.19: Rysowanie wzorów Lewisa soli zbudowanych z kowalencyjnych kationów i anionów.**

Narysuj pełny wzór Lewisa siarczanu(IV) potasu.

**Rozwiązanie:** W związkach jonowych bardzo często występują jony wieloatomowe np.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , itd. Wzór Lewisa tych związków tworzymy stosując ogólną procedurę uwzględniającą typ wiązania i budowę jonu wieloatomowego. Siarczan(IV) potasu jest związkiem, w którym występują wiązania jonowe między jednoatomowymi kationami  $\text{K}^+$  i wieloatomowym anionem  $\text{SO}_3^{2-}$  o wiązaniach kowalencyjnych. Stosując ogólną procedurę wykorzystujemy wzór jonu  $\text{SO}_3^{2-}$  wyznaczony w przykładzie 1.18 otrzymując końcowy wzór dla  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

**Odpowiedź:**



## 1.3 Metoda VSEPR

*Jerzy Pikies, Antoni Konitz*

Metoda VSEPR (ang. *Valence Shell Electron Pair Repulsion* – ‘odpychanie elektronów powłoki walencyjnej’) jest uproszczonym sposobem przewidywania kształtu kowalencyjnych cząsteczek i jonów pierwiastków grup głównych układu okresowego w oparciu o elektrostatyczne oddziaływania elektronów powłok walencyjnych połączonych ze sobą atomów. Metoda ta została opracowana w 1940 roku przez N. V. Sidgwicka i H. M. Powella, a później rozwinięta przez R. Gillespie’ego oraz R. Nyholma (w 1957 roku). Według niej o budowie przestrzennej cząsteczki decyduje łączna liczba elektronów walencyjnych wokół atomu centralnego oraz orientacja przestrzenna obszarów orbitalnych, w których mieszczą się te elektrony.

Wiązania chemiczne oraz wolne pary elektronowe są obszarami o dużej gęstości elektronów (domeny elektronowe). Zgodnie z prawem Kulomba jednoimienne ładunki odpychają się, a w związku z tym niewiążące pary elektronowe (ew. niesparowane elektrony) oraz elektrony wiązań chemicznych zajmują takie położenia wokół atomu centralnego, aby siły ich wzajemnego odpychania były możliwie jak najmniejsze. Siłę odpychania par elektronowych jakościowo można uszeregować malejąco w kolejności:

- Najsilniej odpychają się między sobą niewiążące pary elektronowe.
- Słabsze są oddziaływania niewiążących par elektronowych z elektronami wiązań chemicznych.
- Naj słabiej odpychają się pary elektronowe wiązań chemicznych.

W końcu lat 90. XX wieku R. Gillespie i E. Robinson opracowali rozszerzenie teorii VSEPR nazywane modelem najgęstsze upakowania ligandów (ang. *LCP* – 'ligand close packing'). Zamiast siły odpychania par elektronowych w tym modelu rozważa się jakościowo objętości zajmowane przez pary elektronowe wiązań oraz niewiążące pary elektronowe, a także wpływ elektroujemności tworzących cząsteczkę pierwiastków na objętości wiążących par elektronowych.

Prowadzi to do równoważnych do metody VSEPR reguł, pozwalających dodatkowo przewidywać dokładniej kierunek zmian kątów walencyjnych w zależności od elektroujemności pierwiastków tworzących cząsteczki lub jony:

- Wolne pary elektronowe zajmują więcej przestrzeni niż pary wiążące.
- Pierwiastki o większej elektroujemności silniej wiążą pary elektronowe, a więc pary wiążące z tymi pierwiastkami zajmują nieco mniejszą przestrzeń.
- Wiązania wielokrotne potrzebują więcej przestrzeni dla par wiążących niż wiązania pojedyncze.

Zarówno metoda VSEPR, jak i LCP dotyczy tylko związków o zlokalizowanych parach elektronowych utworzonych z atomów pierwiastków grup głównych. Reguły obu metod stosuje się najczęściej pod nazwą VSEPR.

Aby przy użyciu metody VSEPR (lub LCP) przystąpić do określenia kształtu cząsteczki  $AX_mE_n$  (gdzie: A symbolizuje atom centralny,  $m$  jest liczbą podstawników X przy atomie centralnym, a  $n$  jest liczbą wolnych par elektronowych E przy atomie centralnym) należy:

1. Narysować poprawny wzór Lewisa dla rozpatrywanej cząsteczki (w zasadzie wystarcza tylko znajomość sekwencji atomów).
2. Wyznaczyć liczbę  $m$  wiążących par elektronowych przy atomie centralnym (nazywaną również liczbą par elektronowych tworzących wiązania  $\sigma$  – jest to po prostu liczba podstawników (ligandów) otaczających rozpatrywany atom centralny (między dwoma atomami może występować tylko jedno wiązanie  $\sigma$ )).

3. Wyznaczyć liczbę  $n$  wolnych par elektronowych przy atomie centralnym ze wzoru:

$$n = \frac{1}{2}(V + C - O)$$

gdzie:  $V$  – liczba elektronów walencyjnych atomu centralnego,  $C$  – liczba ładunków ujemnych jonu (ładunki dodatnie odejmuje się, a dla obojętnej cząsteczki  $C = 0$ ),  $O$  – liczba elektronów potrzebnych do uzupełnienia oktetów (dubletów) atomów otaczających atom centralny.


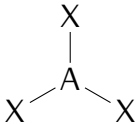
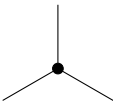
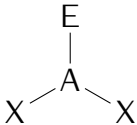
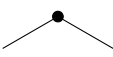
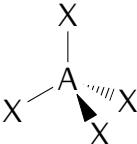
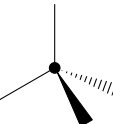
Sumę  $n + m$  nazywa się liczbą przestrzenną  $Lp$  (lub liczbą orbitali zhybrydyzowanych  $LH$ ).

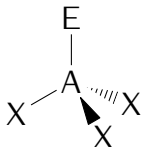
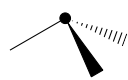
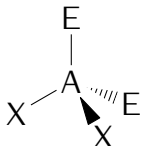
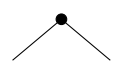
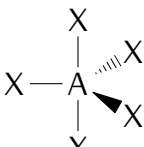
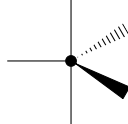
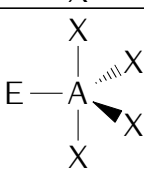
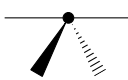
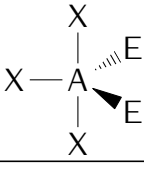
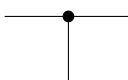
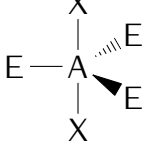

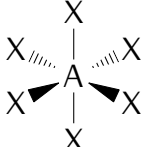
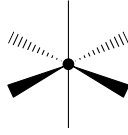
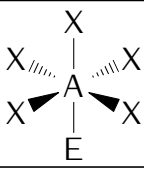
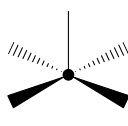
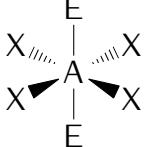

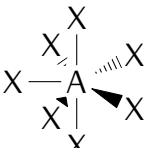
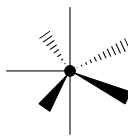
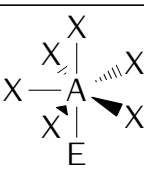
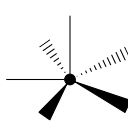
Uwaga! Ze względów formalnych ładunek jonu  $C$  umieszcza się zawsze na atomie centralnym i przy takim założeniu oblicza się liczbę elektronów potrzebnych do uzupełnienia oktetów (dubletów) atomów otaczających atom centralny  $O$ .

Jeżeli suma elektronów walencyjnych atomu centralnego i otaczających go atomów jest nieparzysta lub liczba wolnych par elektronowych (również liczba przestrzenna) jest połówkowa, to mamy do czynienia z rodnikami. Niektóre rodniki są dość trwałe termodynamicznie, ale zazwyczaj bardzo reaktywne chemicznie. Mniej reaktywne rodniki spotykane w chemii nieorganicznej to tlenek azotu(II) NO (11 elektronów walencyjnych), tlenek azotu(IV) NO<sub>2</sub> (17 e. w.) i tlenek chloru(IV) ClO<sub>2</sub> (19 e. w.). Pojedynczy elektron znajdujący się na orbitalu niewiążącym słabiej odpycha się z parami elektronowymi wiązań niż wolna para elektronowa (patrz przykład 1.35). Niesparowany elektron umieszcza się zawsze we wzorze Lewisa na atomie o niższej elektroujemności, a jego wpływ na kształt cząsteczki jest znikomy.

Liczba przestrzenna (liczba orbitali zhybrydyzowanych) określa dla atomu centralnego kierunki, w jakich rozmieszczone są ligandy i wolne pary elektronowe. Rzeczywisty kształt cząsteczki określa się pomijając wolne pary elektronowe. Nazwy kształtów cząsteczek dla poszczególnych liczb przestrzennych oraz liczb wolnych par elektronowych podaje Tab. 1.3.

Tab. 1.3: Otoczenie elektronowe atomu centralnego oraz kształt cząstek w zależności od liczby przestrzennej oraz liczby wolnych par elektronowych.

$Lp$	Typ	Hybrydyzacja	Otoczenie elektronowe	Kształt cząsteczki	Geometria cząsteczki	Przykład
2	$AX_2E_0$	$sp$	X—A—X	liniowy (dygonalny)		BeCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
3	$AX_3E_0$	$sp^2$		trójkątny (trygonalny)		BF <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
3	$AX_2E_1$	$sp^2$		zgięty (kątowy, litera V)		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sub>3</sub>
4	$AX_4E_0$	$sp^3$		tetraedryczny		CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

$Lp$	Typ	Hybrydyzacja	Otoczenie elektronowe	Kształt cząsteczki	Geometria cząsteczki	Przykład
4	$AX_3E_1$	$sp^3$		piramida trygonalna		$NH_3$ , $PCl_3$
4	$AX_2E_2$	$sp^3$		zgięty (kątowy, litera V)		$H_2O$
5	$AX_5E_0$	$sp^3d$		bipiramida trygonalna		$PCl_5$
5	$AX_4E_1$	$sp^3d$		bisfenoid (huśtawka)		$SF_4$
5	$AX_3E_2$	$sp^3d$		litera T		$ClF_3$
5	$AX_2E_3$	$sp^3d$		liniowa		$I_3^-$
6	$AX_6E_0$	$sp^3d^2$		oktaedryczna		$SF_6$
6	$AX_5E_1$	$sp^3d^2$		piramida tetragonalna		$ClF_5$
6	$AX_4E_2$	$sp^3d^2$		kwadratowa płaska		$XeF_5$
7	$AX_7E_0$	$sp^3d^3$		bipiramida pentagonalna		$IF_7$
7	$AX_6E_1$	$sp^3d^3$		piramida pentagonalna		$XeF_6$

Kształty cząsteczek lub jonów podane na rysunkach pokazują kierunki „wyidealizowane” (wynikają one z założenia, że wszystkie oddziaływania są jednakowe). Kierunki te odpowiadają podanemu obok typowi hybrydyzacji atomu centralnego. W rzeczywistości różnice w sile oddziaływań oraz przesunięcia elektronów w kierunku atomów o większej elektroujemności zmieniają nieco kształty cząstek. Rozszerzona teoria VSEPR jest w stanie dla większości przypadków te odkształcenia przewidzieć jako zmniejszenie lub zwiększenie kątów walencyjnych w stosunku do kształtu „idealnego”. Metoda ta jest formą przekształcenia wyników obliczeń kwantowochemicznych w zespół kilku prostych reguł, w związku z tym nie można przy jej pomocy przewidywać budowy wszystkich cząsteczek i jonów.

**Przykład 1.20: Geometria cząsteczek typu  $AX_2E_0$ .**

Określ geometrię cząsteczek  $BeCl_2$  (w fazie gazowej),  $N_2O$  i  $CO_2$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzorów Lewisa wynika, że dla wszystkich cząsteczek  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy), natomiast:

$$n(BeCl_2) = \frac{1}{2}(2 + 0 - 2) = 0$$

$$n(N_2O) = \frac{1}{2}(5 + 0 - 5) = 0$$

$$n(CO_2) = \frac{1}{2}(4 + 0 - 4) = 0$$

Stąd dla wszystkich cząsteczek w tym przykładzie  $Lp = 2 + 0 = 2$ .

**Odpowiedź:** Geometria wokół atomu centralnego (hybrydyzacja  $sp$ ) jest dygonalna, a kształt cząsteczek jest liniowy.

**Przykład 1.21: Geometria cząsteczek typu  $AX_2E_1$ .**

Określ geometrię cząsteczek  $SO_2$  i  $O_3$ .

**Rozwiązanie:**



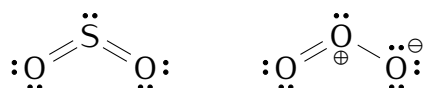
Ze wzorów Lewisa wynika, że dla wszystkich cząsteczek  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy), natomiast:

$$n(SO_2) = \frac{1}{2}(6 + 0 - 4) = 1$$

$$n(O_3) = \frac{1}{2}(6 + 0 - 4) = 1$$

Stąd dla obydwu cząsteczek w tym przykładzie  $Lp = 2 + 1 = 3$ .

**Odpowiedź:**



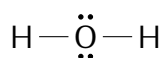
Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego (hybrydyzacja  $sp^2$ ) jest trygonalna, a kształt cząsteczki kątowy (zgięty, litera V).

Ze względu na silniejsze odpychanie się wolnej pary elektronowej z elektronami wiązań niż par elektronowych wiązań między sobą można oczekiwać, że kąty  $E-A-X$  będą nieco większe od  $120^\circ$ , a kąty  $X-A-X$  nieco mniejsze od  $120^\circ$ .

**Przykład 1.22: Geometria cząsteczek typu  $AX_2E_2$ .**

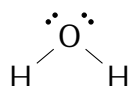
Określ geometrię cząsteczki  $H_2O$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla cząsteczki wody  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy), natomiast  $n = \frac{1}{2}(6 + 0 - 2) = 2$ , stąd  $Lp = 2 + 2 = 4$ .

**Odpowiedź:**



Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest tetraedryczna (hybrydyzacja  $sp^3$ ), a kształt cząsteczki kątowy.

Ze względu na silniejsze odpychanie się wolnych par elektronowych z elektronami wiązań można oczekiwać, że kąt  $H-O-H$  będzie nieco mniejszy od kąta tetraedrycznego  $109,5^\circ$ . Dla wody w stanie gazowym kąt  $H-O-H$  wynosi  $104,5^\circ$ .

**Przykład 1.23: Geometria cząsteczek typu  $AX_2E_3$ .**

Określ geometrię cząsteczek  $XeF_2$  i  $IBrCl^-$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzorów Lewisa wynika, że dla wszystkich cząstek  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy), natomiast:

$$n(XeF_2) = \frac{1}{2}(8 + 0 - 2) = 3$$

$$n(IBrCl^-) = \frac{1}{2}(7 + 1 - 2) = 3$$

Stąd dla obydwu cząstek w tym przykładzie  $Lp = 2 + 3 = 5$ .

**Odpowiedź:**

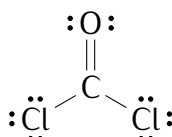


Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego odpowiada bipiramidzie trygonalnej (BPT – hybrydyzacja  $sp^3d$ ). Częsteczka jest liniowa, a wolne pary elektronowe znajdują się w podstawie BPT (wszystkie kąty między nimi wynoszą po  $120^\circ$ , bo odpychają się między sobą z jednakową siłą).

**Przykład 1.24: Geometria cząsteczek typu  $AX_3E_0$ .**

Określ geometrię cząsteczki  $OCCl_2$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla fosgenu  $m = 3$  (atom centralny otaczają trzy inne atomy), natomiast  $n = \frac{1}{2}(4 + 0 - 4) = 0$ , stąd  $Lp = 3 + 0 = 3$ .

**Odpowiedź:**

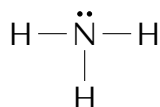
Geometria wiązań wokół atomu centralnego jest trygonalna (brak wolnych par elektronowych). Częsteczka jest trójkątna.

Pary elektronowe wiązania podwójnego  $C=O$  potrzebują więcej przestrzeni od wiązania pojedynczego, w związku z tym należy spodziewać się, kąt  $Cl-C-Cl$  będzie mniejszy od idealnego kąta dla hybrydyzacji  $sp^2$ , czyli  $120^\circ$ . Rzeczywista wartość tego kąta dla fosgenu wynosi  $111,8^\circ$ .

**Przykład 1.25: Geometria cząsteczek typu  $AX_3E_1$ .**

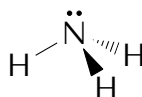
Określ geometrię cząsteczki  $NH_3$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla amoniaku  $m = 3$  (atom centralny otaczają trzy inne atomy), natomiast  $n = \frac{1}{2}(5 + 0 - 3) = 1$ , stąd  $Lp = 3 + 1 = 4$ .

**Odpowiedź:**



Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest tetraedyczna (hybrydyzacja  $sp^3$ ), a kształt cząsteczki piramidalny o podstawie trójkątnej (piramida trygonalna).

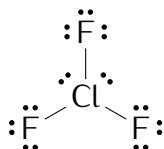
Niewiążąca para elektronowa silniej odpycha się z parami elektronowymi wiązań niż te pary między sobą, w związku z tym należy spodziewać się, że kąt  $H-N-H$  będzie mniejszy

od idealnego kąta dla hybrydyzacji  $sp^3$ , czyli  $109,5^\circ$ . Rzeczywista wartość tego kąta dla amoniaku wynosi  $107,8^\circ$ .

**Przykład 1.26: Geometria cząsteczek typu  $AX_3E_2$ .**

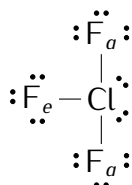
Określ geometrię cząsteczki  $ClF_3$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla trifluorku chloru  $m = 3$  (atom centralny otaczają trzy inne atomy), natomiast  $n = \frac{1}{2}(7 + 0 - 3) = 2$ , stąd  $Lp = 3 + 2 = 5$ .

**Odpowiedź:**



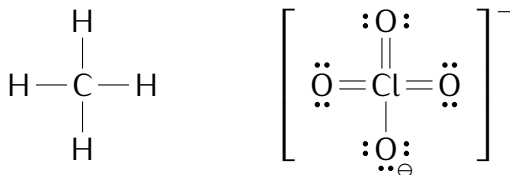
Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi bipiramidy trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ) z niewiązącymi parami elektronowymi w podstawie piramidy, a kształt cząsteczki po pominięciu niewiązących par elektronowych przypomina literę T.

Silne odpychanie się niewiązących par elektronowych z parami wiązań aksjalnych atomów fluoru (leżących w wierzchołkach bipiramidy) powoduje ich „wypchnięcie” z linii prostej – rzeczywisty kąt  $F_a-Cl-F_a$  wynosi  $175^\circ$ , a kąty  $F_a-Cl-F_e$  wynoszą po  $87,5^\circ$  (ekwatorialny, to znaczy znajdujący się w płaszczyźnie podstawy piramidy).

**Przykład 1.27: Geometria cząsteczek typu  $AX_4E_0$ .**

Określ geometrię cząsteczki  $CH_4$  i jonu  $ClO_4^-$ .

**Rozwiązanie:**



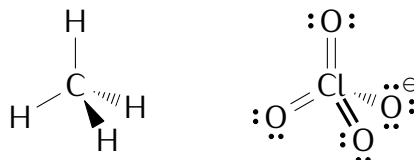
Ze wzoru Lewisa wynika, że dla powyższych indywiduów  $m = 4$  (atom centralny otaczają cztery inne atomy), natomiast:

$$n(CH_4) = \frac{1}{2}(4 + 0 - 4) = 0$$

$$n(\text{ClO}_4^-) = \frac{1}{2}(7 + 1 - 8) = 0$$

Stąd dla obydwu indywiduów  $Lp = 4 + 0 = 4$ .

**Odpowiedź:**



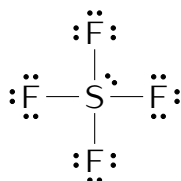
Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi tetraedrycznemu (hybrydyzacja  $sp^3$ ) z kątem  $X-A-X$  wynoszącym  $109,5^\circ$ .

Taki sam rzeczywisty kształt posiadają metan i anion chloranowy(VII), ponieważ brak jest wolnych par elektronowych na atomie centralnym.

**Przykład 1.28: Geometria cząsteczek typu  $AX_4E_1$ .**

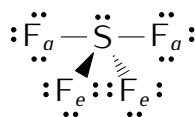
Określ geometrię cząsteczki  $\text{SF}_4$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla tetrafluorku siarki  $m = 4$  (atom centralny otaczają cztery inne atomy), natomiast  $n = \frac{1}{2}(6 + 0 - 4) = 1$ . Stąd  $Lp = 4 + 1 = 5$ .

**Odpowiedź:**

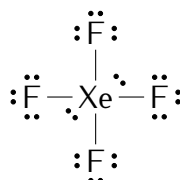


Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego odpowiada bipiramidzie trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ). Cząsteczka ma kształt bisfenoidu (huśtawki). Wolna para elektronowa znajdująca się w pozycji ekwatorialnej (podstawa piramidy) silniej odpycha się zarówno z elektronami wiązań  $S-F_a$ , jak i  $S-F_e$  powodując zmniejszenie się odpowiednich kątów:  $F_a-S-F_a$  ze  $180^\circ$  do  $173,1^\circ$  oraz kąta w podstawie piramidy  $F_e-S-F_e$  ze  $120^\circ$  do  $101,6^\circ$ .

**Przykład 1.29: Geometria cząsteczek typu  $AX_4E_2$ .**

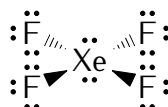
Określ geometrię cząsteczki  $\text{XeF}_4$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla tetrafluorku ksenonu  $m = 4$  (atom centralny otaczają cztery inne atomy), natomiast  $n = \frac{1}{2}(8 + 0 - 4) = 2$ . Stąd  $Lp = 4 + 2 = 6$ .

**Odpowiedź:**

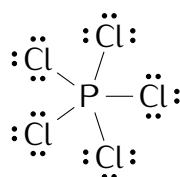


Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego jest oktaedryczna (hybrydyzacja  $sp^3d^2$ ), a kształt cząsteczki po pominięciu niewiążących par elektronowych kwadratowy. Wszystkie oddziaływania odpychające są symetryczne, w związku z tym kąt  $E-Xe-E$  wynosi  $180^\circ$ , a wszystkie kąty  $F-Xe-F$  wynoszą po  $90^\circ$ .

**Przykład 1.30: Geometria cząsteczek typu  $AX_5E_0$ .**

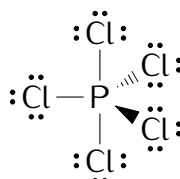
Określ geometrię cząsteczki  $PCl_5$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla pentachlorku fosforu  $m = 5$  (atom centralny otacza pięć innych atomów), natomiast  $n = \frac{1}{2}(5 + 0 - 5) = 0$ . Stąd  $Lp = 5 + 0 = 5$ .

**Odpowiedź:**



Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi bipiramidy trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ). Taki sam jest rzeczywisty kształt cząsteczki ponieważ  $PCl_5$  nie posiada wolnych par elektronowych.

Analogiczny pentabromek fosforu jest bardzo nietrwały – w stanie pary rozkłada się na tribromek fosforu i brom, a w stanie stałym wykazuje budowę jonową  $[PBr_4]Br$ .

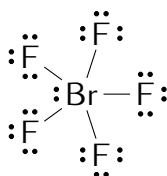
Ze względu na symetrię oddziaływań cząsteczka  $PCl_5$  wykazuje idealną symetrię bipiramidy trygonalnej, jednak ze względu na silniejsze odpychanie się podstawników aksjalnych

z ekwatorialnymi niż ekwatorialnych z ekwatorialnymi długości wiązań z aksjalnymi atomami chloru (w wierzchołkach piramidy) są nieco większe (214 pm w porównaniu z 202 pm).

**Przykład 1.31: Geometria cząsteczek typu  $AX_5E_1$ .**

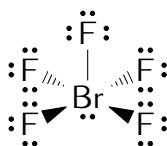
Określ geometrię cząsteczki  $BrF_5$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla pentafluorku bromu  $m = 5$  (atom centralny otacza pięć innych atomów), natomiast  $n = \frac{1}{2}(7 + 0 - 5) = 1$ . Stąd  $Lp = 5 + 1 = 6$ .

**Odpowiedź:**



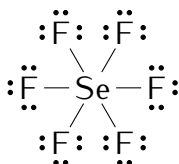
Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi oktaedru (hybrydyzacja  $sp^3d^2$ ). Po odrzuceniu niewiążącej pary elektronowej kształt cząsteczki odpowiada piramidzie o podstawie kwadratu (tetragonalnej).

Oddziaływania odpychające wolnej pary elektronowej z elektronami wiązań  $Br-F$  powodują nieznaczne wychylenie atomów fluoru ku górze oraz wydłużenie wiązań  $Br-F$  w podstawie piramidy (177,4 pm) w stosunku do aksjalnego wiązania  $Br-F$  (169,9 pm).

**Przykład 1.32: Geometria cząsteczek typu  $AX_6E_0$ .**

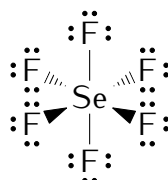
Określ geometrię cząsteczki  $SeF_6$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla pentafluorku bromu  $m = 6$  (atom centralny otacza sześć innych atomów), natomiast  $n = \frac{1}{2}(6 + 0 - 6) = 0$ . Stąd  $Lp = 6 + 0 = 6$ .

**Odpowiedź:**

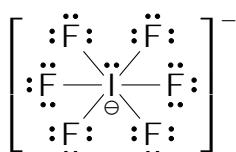


Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi oktaedru (hybrydyzacja  $sp^3d^2$ ). Taki sam jest również rzeczywisty kształt cząsteczki. Wszystkie długości wiązań Se–F są takie same, a kąty walencyjne F–Se–F wynoszą  $90^\circ$  lub  $180^\circ$ .

**Przykład 1.33: Geometria cząsteczek typu  $AX_6E_1$ .**

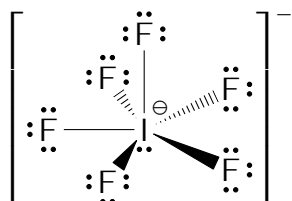
Określ geometrię jonu  $IF_6^-$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla anionu heksafluorojodanowego(v)  $m = 6$  (atom centralny otacza sześć innych atomów), natomiast  $n = \frac{1}{2}(7 + 1 - 6) = 1$ . Stąd  $Lp = 6 + 1 = 7$ .

**Odpowiedź:**

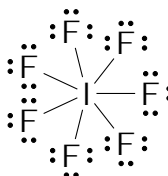


Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada bipiramidzie pentagonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d^3$ ). Po odrzuceniu niewiążącej pary elektronowej kształt jonu odpowiada piramidzie o podstawie pięciokąta (pentagonalnej).

**Przykład 1.34: Geometria cząsteczek typu  $AX_7E_0$ .**

Określ geometrię cząsteczki  $IF_7$ .

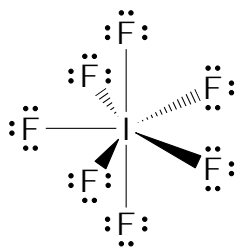
**Rozwiązanie:**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla heptafluorku jodu  $m = 7$  (atom centralny otacza siedem

innych atomów), natomiast  $n = \frac{1}{2}(7 + 0 - 7) = 0$ . Stąd  $Lp = 7 + 0 = 7$ .

**Odpowiedź:**



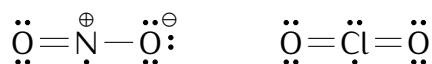
Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi bipiramidy pentagonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d^3$ ). Taki sam jest również rzeczywisty kształt cząsteczki.

Ekwatorialne długości wiązań I–F (leżące w podstawie piramidy) wynoszą 186 pm i są nieco dłuższe od aksjalnych wiązań I–F (179 pm) z powodu silniejszych oddziaływań odpychających pomiędzy 5 atomami fluoru leżącymi w podstawie piramidy.

**Przykład 1.35: Wyznaczanie kształtu cząsteczek o nieparzystej liczbie elektronów (rodników).**

Określ geometrię cząsteczek  $\text{NO}_2$  i  $\text{ClO}_2$ .

**Rozwiązanie:**



Ze wzorów Lewisa wynika, że dla obydwu cząsteczek  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy), natomiast:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{1}{2}(5 + 0 - 4) = 0,5$$

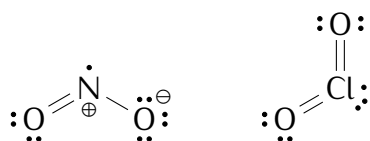
$$n(\text{ClO}_2) = \frac{1}{2}(7 + 0 - 4) = 1,5$$

Stąd:

$$Lp(\text{NO}_2) = 2 + 0,5 = 2,5$$

$$Lp(\text{ClO}_2) = 2 + 1,5 = 3,5$$

**Odpowiedź:**



Ułamkowe wartości liczby przestrzennej (lub liczby  $n$ ) wskazują, że zarówno dwutlenek azotu, jak i chloru są rodnikami.

Geometria niewiążących par elektronowych oraz elektronowych wiązań wokół atomu centralnego cząsteczki ditlenku azotu odpowiada kształtowi trygonalnemu (hybrydyzacja  $sp^2$ ). Cząsteczka ma kształt zgięty (litera V) z kątem O–N–O wynoszącym  $132^\circ$ , czyli o kształcie cząsteczki w dużej mierze decyduje odpychanie się par elektronowych wiązań N–O.

Z kolei w przypadku ditlenku chloru geometria niewiążących par elektronowych oraz par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi tetraedrycznemu (hybrydyzacja  $sp^3$ ). Cząsteczka ma kształt zgięty (litera V) z kątem O–Cl–O wynoszącym  $117,7^\circ$ , czyli bardzo bliskim do idealnego kąta  $120^\circ$  w hybrydyzacji  $sp^2$ . Z wartości kąta walencyjnego wynika, że o kształcie cząsteczki praktycznie decyduje wolna para elektronowa, a wpływ niesparowanego elektronu na kształt cząsteczki jest znikomy.

### Przykład 1.36: Porównanie kształtu indywiduów o jednakowym składzie i połączeniu atomów.

Określ geometrię następujących jonów  $\text{NO}_2^+$  i  $\text{NO}_2^-$  oraz cząsteczki  $\text{NO}_2$ .

#### Rozwiązanie:

Kształt cząsteczki  $\text{NO}_2$  został wyznaczony w przykładzie 1.35. Usunięcie niesparowanego elektronu prowadzi do wzoru kationu nitroniowego  $\text{NO}_2^+$ , natomiast dodanie elektronu prowadzi do wzoru anionu azotanowego(III)  $\text{NO}_2^-$ .



Ze wzorów Lewisa wynika, że dla obydwu jonów  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy), natomiast:

$$n(\text{NO}_2^+) = \frac{1}{2}(5 - 1 - 4) = 0$$

$$n(\text{NO}_2^-) = \frac{1}{2}(5 + 1 - 4) = 1$$

Stąd:

$$Lp(\text{NO}_2^+) = 2 + 0 = 2$$

$$Lp(\text{NO}_2^-) = 2 + 1 = 3$$

Odpowiedź:



Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego kationu  $\text{NO}^+$  (brak wolnych par elektronowych) jest trygonalna (hybrydyzacja  $sp$ ). Taki sam jest również rzeczywisty kształt kationu. Kąt O–N–O wynosi  $180^\circ$ .

W przypadku anionu  $\text{NO}_2^-$  geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest trygonalna (hybrydyzacja  $sp^2$ ). Po odrzuceniu niewiążącej pary elektronowej kształt cząsteczki jest kątowy (litera V) z kątem O–N–O równym  $115^\circ$ .



Kąt walencyjny mniejszy od  $120^\circ$  wynika z silniejszego odpychania się wolnej pary elektronowej z parami elektronowymi wiązań niż par elektronowych wiązań między sobą. Anion azotanowy(III) jest izoelektronowy z cząsteczką ozonu (posiada takie samo rozmieszczenie elektronów walencyjnych) i w związku z tym posiada podobny kształt do jego cząsteczki.

## 1.4 Mol, masa atomowa, masa cząsteczkowa i masa molowa

### 1.4.1 Definicja mola

Jednostką liczności materii jest mol. Jest to liczba cząstek elementarnych, atomów, jonów lub cząsteczek równa liczbie atomów węgla znajdujących się w 0,012 kg izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ . Liczba ta, zwana liczbą Avogadra ( $N_A$ ) wynosi około  $6,022\,136\,7 \cdot 10^{23}$ . Ponieważ liczba Avogadra jest liczbą bardzo dużą, to nie stosuje się jej do wyrażania liczby obiektów makroskopowych, gdyż nie ma to większego sensu. Inne znane jednostki liczności, które miały kiedyś zastosowanie w praktyce to tuzin (12), mendel (15), kopa (60) i gros (144) wyszły już z użycia – nikt już nie liczy jaj na mendle czy kopy. Nie są one również przydatne dla celów chemicznych, gdyż są zdecydowanie za małe by używać ich do liczenia atomów.

**Przykład 1.37: Obliczanie liczby atomów, kiedy ilość materii podana jest w molach.**

Ile atomów zawiera: a) 1 mol żelaza b) 0,5 mol tlenu c) 5 mol helu?

**Odpowiedź:**

a) W jednym molu atomów żelaza znajduje się liczba Avogadra czyli  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomów żelaza.

b) Tlen jest gazem składającym się z dwuatomowych cząsteczek  $\text{O}_2$ . Zatem pół mola cząsteczek tlenu to  $0,5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 3,011 \cdot 10^{23}$  cząsteczek oraz dwa razy tyle atomów, czyli:

$$2 \cdot 3,011 \cdot 10^{23} = 6,022 \cdot 10^{23}$$

c) Hel jest gazem szlachetnym i cząsteczek nie tworzy, zatem pięć moli atomów helu to:

$$5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 30,11 \cdot 10^{23} = 3,011 \cdot 10^{24}$$

### 1.4.2 Masa atomowa oraz masa molowa pierwiastków

Masa atomowa jest to masa atomu danego pierwiastka wyrażona w atomowych jednostkach masy – u (ang. *unit* – jednostka). Za wzorzec przyjmuje się obecnie  $\frac{1}{12}$  masy izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ . Zatem atom węgla  $^{12}\text{C}$  waży w tej skali dokładnie 12 u. Korzystając z definicji mola wiadomo, że w 0,012 kg węgla  $^{12}\text{C}$  znajduje się  $N_A$  atomów. Tym samym pojedynczy atom waży  $\frac{0,012}{N_A}$  kg. Wiedza ta umożliwia przeliczanie unitów na kilogramy:

$$1 \text{ u} = \frac{1}{1000 N_A} \text{ kg} = 1,660\,538\,921(73) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Wśród atomów danego pierwiastka mogą znajdować się atomy o różnej masie. Są to tzw. izotopy, które różnią się między sobą liczbą neutronów w jądrze. Masy atomowe pierwiastków podawane w układzie okresowym są wyliczane jako średnia ważona mas izotopów z uwzględnieniem procentowego składu izotopowego pierwiastków występujących w przyrodzie. Chlor posiada dwa izotopy naturalne o liczbach masowych 35 i 37. Rozpowszechnienie obu izotopów jest różne i wynosi odpowiednio 75,78 % i 24,22 %, a ich masy to 34,968 85 u oraz 36,965 90 u. Masa atomowa chloru podawana w układzie okresowym wyliczana jest następująco:

$$M_{\text{Cl}} = 0,7578 \cdot 34,968\,85\,\text{u} + 0,2422 \cdot 36,965\,90\,\text{u} = 35,4525\,\text{u}$$

Nieliczne pierwiastki występują w przyrodzie jako pojedyncze izotopy. Są to  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{127}\text{I}$ . Dla pierwiastków nietrwałych zamiast mas atomowych podawane są w układzie okresowym liczby masowe najtrwalszych izotopów. np. polon – Po [210].

**Przykład 1.38: Obliczanie masy atomu w gramach.**

Obliczyć masę atomu jodu w gramach, jeżeli masa atomowa jodu to 126,904 u.

**Rozwiązanie:** Jedna jednostka masy atomowej 1 u odpowiada  $1,66 \cdot 10^{-27}$  kg, zatem:

$$m_{\text{I}} = 126,904\,\text{u} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{u}} = 2,1066 \cdot 10^{-25} \text{ kg} = 2,1066 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

**Odpowiedź:** Masa atomu jodu to  $2,11 \cdot 10^{-22}$  g.

Masa molowa danego pierwiastka jest to masa 1 mola atomów pierwiastka wyrażona w gramach. W przypadku pierwiastków tworzących cząsteczki, przyjmuje się masy ich cząsteczek (np.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_8$ ). Masa molowa jest równa liczbowo masie atomowej danego pierwiastka (wynika to z definicji mola).

**Przykład 1.39: Wyrażanie masy molowej atomów i cząsteczek.**

Obliczyć z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku masę molową (w gramach) a) magnezu b) wodoru c) wodoru atomowego.

**Odpowiedź:**

- Masa atomowa magnezu wynosi 24,3050 u (znajdujemy ją w układzie okresowym). Zgodnie z tym co napisano powyżej masa molowa magnezu wynosi  $24,30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .
- Masa atomowa wodoru wynosi 1,007 94 u. Wodór jest gazem tworzącym dwuatomowe cząsteczki i masa takiej cząsteczki wynosi 2,015 88 u (więcej o masie cząsteczkowej można przeczytać w kolejnym rozdziale). Tym samym masa molowa wodoru to  $2,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .
- Masę atomową wodoru atomowego wyznaczamy analogicznie jak magnezu. Wynosi ona zatem  $1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

**Przykład 1.40: Obliczanie liczby atomów zawartej w określonej masie pierwiastka.**

Ile atomów znajduje się w próbce żelaza o masie 9,30 g?

**Rozwiązanie:** Masa molowa żelaza to  $55,845 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , zatem 9,30 g żelaza stanowi:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{9,30 \text{ g}}{55,845 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,166 532 \text{ mol}$$

Mnożąc otrzymaną wartość przez stałą Avogadra otrzymujemy wynik:

$$N = nN_A = 0,166 532 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 1,002 857 \cdot 10^{23}$$

**Odpowiedź:** W 9,30 g żelaza znajduje się  $1,00 \cdot 10^{23}$  atomów.

### 1.4.3 Masa cząsteczkowa oraz masa molowa cząsteczek

Masa cząsteczkowa jest to masa cząsteczki danego związku chemicznego wyrażona w atomowych jednostkach masy. Jest to definicja analogiczna do definicji masy atomowej zamieszczonej w poprzednim rozdziale. Masę cząsteczkową oblicza się dodając do siebie masy atomowe wszystkich atomów wchodzących w skład danego związku chemicznego.

**Przykład 1.41: Obliczanie masy cząsteczkowej na podstawie wzoru sumarycznego.**

Oblicz masy cząsteczkowe (z dokładnością do jednej cyfry po przecinku): a) tlenu b) glukozy.

**Rozwiązanie:** Znajdujemy w układzie okresowym masy atomowe odpowiednich pierwiastków wchodzących w skład podanych cząsteczek i sumujemy ich wielokrotności.

**Odpowiedź:**

a) Masa cząsteczkowa tlenu ( $\text{O}_2$ ) wynosi:

$$M_{\text{O}_2} = 2 \cdot 15,9994 \text{ u} = 32,0 \text{ u}$$

b) Masa cząsteczkowa glukozy ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) wynosi:

$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 6 \cdot 12,0107 \text{ u} + 12 \cdot 1,007 94 \text{ u} + 6 \cdot 15,9994 \text{ u} = 180,2 \text{ u}$$

**Przykład 1.42: Obliczanie masy cząsteczki w gramach.**

Oblicz masę cząsteczki ditlenku węgla w gramach.

**Rozwiązanie:** Obliczamy masę cząsteczkową  $\text{CO}_2$  w jednostkach masy atomowej:

$$M_{\text{CO}_2} = 12,0107 \text{ u} + 2 \cdot 15,9994 \text{ u} = 44,0095 \text{ u}$$

Następnie przeliczamy masę cząsteczki  $\text{CO}_2$  z jednostek masy atomowej na gramy stosując przelicznik  $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$  (patrz rozdział 1.4.2):

$$m_{\text{CO}_2} = 44,0095 \text{ u} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{u}} = 73,055 77 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

**Odpowiedź:** Masa jednej cząsteczki ditlenku węgla to  $7,31 \cdot 10^{-23}$  g.

Masa molowa związku chemicznego to masa jednego mola cząsteczek tego związku wyrażona w gramach. Równa jest ona liczbowo masie cząsteczkowej związku wyrażonej, zgodnie z definicją masy cząsteczkowej w atomowych jednostkach masy.

**Przykład 1.43: Obliczanie liczby moli i liczby cząsteczek z masy związku w gramach.**

Oblicz masę molową tlenku azotu. W trakcie pewnego eksperymentu chemicznego wydzielono się 5,00 g tlenku azotu. Ile to moli? Ile to cząsteczek?

**Rozwiązanie:** Obliczamy masę cząsteczkową NO:

$$M_{\text{cz}} = 14,0067 \text{ u} + 15,9994 \text{ u} = 30,0061 \text{ u}$$

Masa molowa jest liczbowo równa cząsteczkowej i wynosi:

$$M_{\text{m}} = 30,0061 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Liczbę moli tlenku azotu obliczamy ze stosunku masy do masy molowej:

$$n = \frac{m}{M_{\text{m}}} = \frac{5,00 \text{ g}}{30,0061 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,166\,633 \text{ mol}$$

Z kolei liczbę cząsteczek otrzymamy mnożąc tą wartość przez stałą Avogadra:

$$N = nN_{\text{A}} = 0,166\,633 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 1,003\,464 \cdot 10^{23}$$

**Odpowiedź:** 5,00 g tlenku azotu zawiera 0,17 mol, czyli  $1,00 \cdot 10^{23}$  cząsteczek.

**Przykład 1.44: Obliczanie liczby atomów danego pierwiastka w określonej masie związku chemicznego.**

Ile atomów tlenu znajduje się w 2,00 kg kwasu siarkowego(VI).

**Rozwiązanie:** Obliczamy masę molową kwasu siarkowego(VI):

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1,01 + 32,06 + 4 \cdot 16,00 = 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Obliczamy liczbę moli kwasu siarkowego(VI) w 2,00 kg tego kwasu:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2000 \text{ g}}{98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 20,391\,517 \text{ mol}$$

Przeliczamy to na liczbę cząsteczek:

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} N_A = 20,391\,517 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 122,797\,716 \cdot 10^{23}$$

Liczba atomów tlenu w tej ilości kwasu siarkowego(VI) jest czterokrotnie większa, gdyż każda cząsteczka zawiera cztery atomy tlenu:

$$N_O = 4 \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 491,190\,865 \cdot 10^{23}$$

Analogicznie możemy obliczyć zawartości pozostałych atomów w tej masie kwasu siarkowego(VI). Mając jednak policzoną zawartość jednego rodzaju atomów w cząsteczce prościej można obliczyć zawartości pozostałych atomów wykorzystując wzór cząsteczki, ponieważ z jego analizy wynika, że atomów wodoru w cząsteczce  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest dwa razy mniej niż atomów tlenu, a atomów siarki jest cztery razy mniej.

**Odpowiedź:** W 2,00 kg kwasu siarkowego(VI) znajduje się  $4,91 \cdot 10^{25}$  atomów tlenu.

## 1.5 Zadania

### Jednostki miar

- Wyrazić: a) 500 mm w metrach b) 125  $\mu\text{m}$  w centymetrach i metrach.
- Przeliczyć masę: a) 20 mg na gramy i kilogramy b) 0,125 kg na gramy i miligramy.
- Wyrazić objętość: a) 15  $\text{dm}^3$  w metrach sześciennej i centymetrach sześciennej b) 15 000  $\text{mm}^3$  w centymetrach sześciennej i decymetrach sześciennej.
- 1 m ile to: a) milimetrów b) centymetrów c) angstromów.
- 1 dag ile to: a) kilogramów b) gramów c) miligramów.
- 1 l ile to: a) centymetrów sześciennej b) mililitrów c) decymetrów sześciennej d) mikrolitrów.
- Ile wynosi temperatura topnienia lodu i wrzenia wody (pod ciśnieniem 1013,25 hPa)? Zapisz wartości tych temperatur w stopniach Celsjusza i w kelwinach.
- Jaka będzie wartość mleka znajdującego się w szklance o pojemności 200  $\text{cm}^3$ , jeśli cena mleka to 2 PLN za litr?
- Wartości ciśnienia tętniczego u człowieka nie powinny przekraczać 140/90 mmHg (ciśnienie skurczowe/rozkurczowe). Wyraż te wartości w hektopaskalach i atmosferach.
- Prędkość skoczka narciarskiego na progu skoczni waha się od około 22 do 30  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Wyraż to w kilometrach na godzinę.
- Temperatura ciała zdrowego człowieka to około 36,8°C. Ile wynosi ta temperatura w kelwinach i stopniach Fahrenheita?

12. W puszcze znajduje się 12 uncji napoju. Ile to mililitrów ( $1 \text{ US fl oz} = 2,957\,352\,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ )?
13. Wyraż gęstość rtęci ( $13,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) w kilogramach na metr sześcienny.
14. Gęstość metalicznego bizmutu wynosi  $9,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Jaka będzie masa próbki bizmutu, która wypiera 65,8 ml wody?
15. Złoto może być rozwalcowane do postaci cienkiej folii. Jeśli próbkę 200 mg złota (gęstość  $19,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) rozwalcujemy uzyskując folię o wymiarach  $2,4 \times 1,0$  stóp, jaka wówczas będzie średnia grubość folii ( $1 \text{ ft} = 0,304\,800 \text{ m}$ ).
16. Dopuszczalna prędkość na autostradach w USA to  $65 \frac{\text{mi}}{\text{h}}$ . Wyraż to w  $\frac{\text{km}}{\text{h}}$  ( $1 \text{ mi} = 1,609\,344 \text{ km}$ ).
17. Wyraż następujące wielkości w notacji naukowej: a) 0,000 32    b) 18 734    c) 15,4  
d) 135,21    e)  $0,0058 \cdot 10^6$     f)  $46 \cdot 10^{-4}$     g)  $0,0024 \cdot 10^{-3}$     h)  $6842 \cdot 10^7$ .
18. Wyraż następujące dane w notacji naukowej:
  - a) prędkość światła w próżni –  $299\,792 \frac{\text{km}}{\text{s}}$
  - b) najniższa zarejestrowana temperatura – 0,000 000 002 K
  - c) przybliżona długość fali światła zielonego – 0,000 000 535 m
  - d) objętość piłki do koszykówki –  $7300 \text{ cm}^3$
19. Zamień następujące dane zapisane w notacji naukowej na zwykłe liczby dziesiętne:
  - a)  $4,097 \cdot 10^3$     b)  $1,554\,12 \cdot 10^4$     c)  $2,34 \cdot 10^{-5}$     d)  $1,2 \cdot 10^{-3}$     e)  $2,7315 \cdot 10^2 \text{ K}$
  - f)  $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}$     g)  $6,997\,23 \cdot 10^5 \text{ m}$     h)  $5,11 \cdot 10^{-1} \text{ l}$ .
20. Zakładając, że podane liczby są niepewne, podaj liczbę cyfr znaczących: a) 13,811  
b) 0,0445    c) 505    d) 9,5004    e) 81,00    f)  $4,75 \cdot 10^{23}$     g)  $3,009 \cdot 10^{-3}$   
h)  $4,000 \cdot 10^{13}$ .
21. Podaj liczbę cyfr znaczących w następujących danych: a) 3,00 g złota    b) 0,0400 s  
c)  $2,00 \cdot 10^2 \text{ ml}$  wody    d) pięć probówek    e)  $0,018^\circ\text{C}$     f) 2,006 00 g cukru    g)  $12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$   
h)  $2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$     i) 0,002 K.
22. Zaokrąglaj następujące liczby do trzech cyfr znaczących: a) 34,579    b) 193,405  
c) 0,003 882    d)  $7,8354 \cdot 10^4$     e) 23,995.
23. Zamień następujące liczby w liczby posiadające cztery cyfry znaczące i wyraż je w notacji naukowej: a) 300,235 800    b) 456 500    c) 0,006 543 610    d) 0,000 957 830  
e)  $50,778 \cdot 10^3$ .
24. Przeprowadź następujące obliczenia i wyraż ich wyniki z odpowiednią liczbą cyfr znaczących:
  - a)  $1,240\,56 + 75,80$
  - b)  $23,67 - 75$
  - c)  $890,00 \cdot 112,3$
  - d)  $78\,132/2,50$

25. Masy żelaza, chromu i niklu w próbce stali wynoszą odpowiednio 3,089 g, 1,02 g i 1,6 g. Jaka jest całkowita masa stali?
26. Ile cyfr znaczących powinny mieć wyniki następujących obliczeń?
- a)  $\frac{6,050 \cdot 10^3}{(24,8 - 19,4) \cdot 1,057 \cdot 453,6}$
- b)  $\frac{0,08206 \cdot (273,15 + 1,2)}{1,23 \cdot 7,004}$
27. Chemik sądowy pobrał w miejscu przestępstwa trzy próbki o masach 0,220 g, 0,3476 g i 0,000 10 g. Jaka jest całkowita masa pobranych próbek?
28. Gęstość powietrza w warunkach normalnych wynosi  $1,19 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ . Jaka będzie masa powietrza w kg zawartego w pomieszczeniu o wymiarach  $12,5 \times 5,4 \times 2,3 \text{ m}$ ?
29. Huta miedzi produkuje bloki metalu o wadze 70,0 kg. Zakładając, że miedź jest przetwarzana w drut o średnicy 8,25 mm oblicz jaką długość drutu (w metrach) można otrzymać z jednego bloku miedzi? Gęstość miedzi wynosi  $8,94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
30. Zamknięta z jednego końca rura szklana o długości 15,0 cm została napętniona etanolem. Masa etanolu potrzebnego do całkowitego napętnienia rury wyniosła 9,64 g. Gęstość etanolu wynosi  $0,789 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$ . Oblicz wewnętrzną średnicę rury w centymetrach.
31. Kawatek drewna dębowego o objętości 0,1322 l waży 96,246 g. Jaka jest jego gęstość w  $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ ?
32. Podczas intensywnego wysiłku fizycznego serce człowieka pompuje do 25,0 l krwi w ciągu minuty. W tych warunkach około 3–4 % objętości krwi trafia do mózgu. Oblicz jaką objętość krwi w litrach przepływa przez mózg w czasie 125 min, jeśli w tym czasie serce pompuje  $22,0 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ , a 3,43 % tej objętości kierowane jest do mózgu.
33. Kanapka z masłem orzechowym dostarcza 1,4 MJ energii. Dorosły człowiek w stanie spoczynku zużywa  $95 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$ . Zakładając, że cała energia zawarta w kanapce jest zużywana w stanie spoczynku, oblicz w ciągu ilu godzin ta ilość energii będzie spalona ( $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ ).
34. Dzielne zapotrzebowanie dorosłego człowieka na proteiny wynosi ok. 58 g. Porcja konserwowanego wegetariańskiego bobu o wadze 128 g zawiera 6,0 g protein. Przy założeniu, że jedynym źródłem protein jest konserwowy bób, oblicz ile kg tego produktu zapewnia dziennie zapotrzebowanie na proteiny.
35. Podczas spalania dokładnie 1 g wodoru wydziela się 141,8 kJ ciepła. Ile ciepła wydziela się podczas spalania 2,3456 kg wodoru?
36. Dokładnie 1 g węgla w postaci grafitu generuje 32,8 kJ ciepła podczas spalania. Ile kg grafitu należy spalić by uzyskać  $1,456 \cdot 10^4 \text{ kJ}$  ciepła?
37. Ciało przeciętnego mężczyzny zawiera około 11 kg tłuszczu. Każdy gram tłuszczu dostarcza organizmowi 38 kJ energii. Zakładając, że dziennie zapotrzebowanie na energię wynosi  $8,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ , oblicz ile dni przeżyje mężczyzna wykorzystując własny zapas tłuszczu?
38. Podczas kichnięcia człowiek zamyka oczy przez ok. 1,00 s. Zakładając, że prowadzisz samochód z prędkością  $110 \frac{\text{km}}{\text{h}}$ , oblicz ile metrów przejedziesz podczas kichnięcia.

39. Prędkość dźwięku wynosi  $333 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . W jakim czasie dźwięk pokona długość boiska futbolu amerykańskiego – 100 yd (1 yd = 0,9144 m)?
40. Skóra i gruczoły potowe człowieka wydzielają w ciągu godziny 37 ml wody. Oblicz, ile litrów wody jest usuwane tą drogą w ciągu tygodnia.
41. W optymalnych warunkach jedna cząsteczka enzymu anhidrazy węglanowej rozkłada w ciągu minuty  $3,6 \cdot 10^5$  cząsteczek  $\text{H}_2\text{CO}_3$  do  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ . Ile cząsteczek  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ulegnie rozkładowi przez jedną cząsteczkę enzymu w ciągu tygodnia?

## Wzory związków chemicznych

42. Narysuj wzory Lewisa dla następujących dwuskładnikowych związków jonowych:

a) KI	d) $\text{CuCl}_2$	g) $\text{CaH}_2$	j) $\text{PbBr}_2$	m) $\text{AuF}_3$
b) $\text{Li}_2\text{O}$	e) $\text{TlCl}$	h) $\text{Mg}_2\text{C}$	k) $\text{AgCl}$	n) $\text{Bi}_2\text{O}_3$
c) $\text{TiO}_2$	f) $\text{SnCl}_2$	i) $\text{SnF}_4$	l) $\text{Ba}_3\text{N}_2$	o) $\text{HgF}_2$

43. Narysuj najbardziej prawdopodobny wzór Lewisa dla następujących związków kowalencyjnych:

a) $\text{CH}_4$	f) $\text{CO}$	k) $\text{N}_2\text{O}$	p) $\text{NO}_2\text{Cl}$	u) $\text{H}_2\text{CO}_3$
b) $\text{H}_2\text{O}$	g) $\text{NO}$	l) $\text{NO}_2$	q) $\text{SOF}_4$	v) $\text{C}_2\text{H}_4$
c) $\text{NH}_3$	h) $\text{BN}$	m) $\text{N}_2\text{O}_3$	r) $\text{HNO}$	w) $\text{ICl}_3$
d) $\text{H}_2\text{O}_2$	i) $\text{O}_3$	n) $\text{ClO}_2$	s) $\text{HClO}_2$	x) $\text{TeCl}_4$
e) $\text{N}_2$	j) $\text{SO}_2$	o) $\text{NOCl}$	t) $\text{H}_2\text{CO}$	y) $\text{XeF}_4$

44. Narysuj najbardziej prawdopodobny wzór Lewisa dla następujących jonów:

a) $\text{H}_3\text{O}^+$	e) $\text{BrO}_3^-$	i) $\text{I}_3^-$	m) $\text{NO}^+$	q) $\text{NH}_2^-$
b) $\text{SO}_4^{2-}$	f) $\text{PO}_4^{3-}$	j) $\text{PF}_3\text{Cl}^-$	n) $\text{NO}_2^+$	r) $\text{HSO}_3^-$
c) $\text{NO}_3^-$	g) $\text{CN}_2^{2-}$	k) $\text{IS}_2^-$	o) $\text{SO}_2^+$	s) $\text{BiI}_4^-$
d) $\text{NH}_4^+$	h) $\text{ICl}_4^-$	l) $\text{PCl}_4^+$	p) $\text{N}_2\text{H}_5^+$	t) $\text{ClO}_2^-$

45. Narysuj najbardziej prawdopodobny wzór Lewisa dla następujących związków jonowych ze złożonym kationem lub anionem:

a) $\text{NH}_4\text{Cl}$	e) $\text{KO}_2$	i) $\text{NaBiO}_3$	m) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
b) $\text{KHSO}_4$	f) $\text{Li}[\text{AlH}_4]$	j) $\text{KMnO}_4$	n) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$
c) $\text{NaClO}$	g) $\text{Na}_2\text{Te}_3$	k) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$	o) $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$
d) $\text{Na}_2\text{O}_2$	h) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	l) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	



**Metoda VSEPR**

46. Określ kształt cząsteczek:

- |                           |                          |                    |                   |                    |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| a) $\text{H}_2\text{Se}$  | e) $\text{S}_2\text{O}$  | i) $\text{ICl}_3$  | m) $\text{AsF}_5$ | q) $\text{BrO}_2$  |
| b) $\text{C}_2\text{H}_2$ | f) $\text{SF}_2$         | j) $\text{SiCl}_4$ | n) $\text{XeF}_2$ | r) $\text{SOF}_4$  |
| c) $\text{C}_2\text{H}_4$ | g) $\text{H}_2\text{CO}$ | k) $\text{TeCl}_4$ | o) $\text{XeF}_4$ | s) $\text{IF}_7$   |
| d) $\text{HCN}$           | h) $\text{AlCl}_3$       | l) $\text{PF}_5$   | p) $\text{XeF}_6$ | t) $\text{OSCl}_2$ |

47. Określ kształt jonów:

- |                        |                       |                       |                     |                        |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|
| a) $\text{ClO}_2^-$    | d) $\text{Te}_3^{2-}$ | g) $\text{PH}_4^+$    | j) $\text{NO}_3^-$  | m) $\text{SbF}_5^{2-}$ |
| b) $\text{AsO}_3^{3-}$ | e) $\text{CO}_3^{2-}$ | h) $\text{PO}_4^{3-}$ | k) $\text{ICl}_4^-$ | n) $\text{XeF}_5^-$    |
| c) $\text{I}_3^-$      | f) $\text{SO}_3^{2-}$ | i) $\text{SO}_4^{2-}$ | l) $\text{BiI}_4^-$ | o) $\text{SO}_2^+$     |

48. Określ kształt jonów w następujących związkach jonowych: a)  $[\text{NF}_4][\text{BF}_4]$  b)  $[\text{BrO}_2][\text{SbF}_6]$ .

**Mol, masa atomowa, masa cząsteczkowa i masa molowa**

49. Podać masę atomową rtęci. Obliczyć masę atomu rtęci w gramach.

50. Ile wynosi: a) masa atomowa fluoru b) masa cząsteczkowa fluoru c) masa molowa fluoru d) masa 1 mola fluoru atomowego? Wyniki zaokrąglaj do całości.

51. Ile gramów waży próbka wodoru zawierająca  $10^{24}$  atomów? Ile waży próbka rtęci zawierająca taką samą liczbę atomów?

52. Obliczyć masę: a) 0,125 mol magnezu b) 0,125 mol tlenu c) 2 mol żelaza d) 2 kmol tlenu e) 10 mmol węgla.

53. Obliczyć jaką liczbę moli stanowi: a) 10 g magnezu b) 10 g tlenu c) 1 g sodu d) 2 g wodoru e) 4 mg helu f) 10 kg żelaza g) 10 t węgla

54. Z ilu atomów złota składa się łańcuszek o wadze 2 g? Ile to moli złota?

55. Ile atomów glinu znajduje się w próbce tego metalu o masie: a) 1 g b) 1 mg c) 1  $\mu\text{g}$  d) 1 ng?

56. Ile moli rtęci znajduje się w 10,0  $\text{cm}^3$  rtęci w temperaturze 20 °C, jeżeli gęstość rtęci w tej temperaturze wynosi 13,6  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ?

57. Ile atomów krzemu znajduje się w kuli o średnicy 10,0 cm wykonanej z tego pierwiastka? Gęstość krzemu wynosi 2,33  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

58. Ile gramów srebra potrzeba do posrebrzenia tysiąca płyt kompaktowych? Średnica płyty wynosi 12,0 cm, średnica otworu 2,00 cm, grubość warstewki srebra to około 250 atomów. Przyjąć, że średnica atomu srebra jest równa 320 pm, a gęstość srebra wynosi 10,49  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

59. Rubid posiada dwa izotopy naturalne o masach 85 u i 87 u. Obliczyć skład izotopowy rubidu (w procentach wagowych), jeżeli masa atomowa rubidu wynosi 85,47 u.
60. Obliczyć masę cząsteczkową:
- a) tlenku azotu(III)
  - b) ditlenku siarki
  - c) kwasu azotowego(V)
  - d) cysteiny,  $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
  - e) glukozy,  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$
61. Obliczyć masę cząsteczki w gramach dla: a) amoniaku    b) wody    c) kwasu siarkowego(VI).
62. Masa bezwzględna cząsteczki pewnego związku wynosi  $2,988 \cdot 10^{-26}$  kg. Obliczyć masę cząsteczkową tego związku.
63. Obliczyć masę molową: a) ozonu    b) kwasu ortofosforowego(V)    c) kwasu octowego.
64. Obliczyć masę w gramach: a) 2,0 mol tlenku węgla(II)    b) 1,0 mmol wodorotlenku sodu  
c) 1,0 kmol siarczanu(VI) żelaza(II)    d)  $1,0 \cdot 10^{23}$  cząsteczek tlenku siarki(IV)    e) 20 cząsteczek siarkowodoru.
65. Ile cząsteczek ditlenku węgla znajduje się w: a) 2,0 g    b) 2,0 mol tego gazu?
66. Ile moli i ile cząsteczek tlenku azotu(V) znajduje się w 12,0 mg tego związku? Ile atomów tlenu i ile atomów azotu zawiera ta próbka?
67. Ile gramów tlenu znajduje się w: a) 1,00 kg wody    b) 1,00 mol wody?
68. Ile moli atomów wodoru znajduje się w: a) 1,0 kg amoniaku    b) 1,0 mol amoniaku?
69. Ile atomów azotu znajduje się w: a) 1,0 kg azotanu(V) amonu    b) 1,0 mol azotanu(V) amonu?
70. W ilu gramach siarczku cynku znajduje się 10,0 g cynku?
71. W ilu łyżeczkach cukru znajduje się 10 g węgla? Zakładamy, że cukier to czysta sacharoza o wzorze  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , a na łyżeczce mieszczą się 2,0 g cukru.
72. W ilu molach tlenku żelaza(III) znajduje się 1,00 kg żelaza?
73. W próbce siarczanu(VI) glinu znajduje się  $5,0 \cdot 10^{20}$  atomów glinu. Ile waży ta próbka?
74. Ile moli złota zawiera 1,00 uncji jubilerskiej (trojańskiej) czystego złota (1 troy oz = 31,103 476 8 g).
75. Ile wynosi w ml objętość 1,0 mol czystego etanolu? Gęstość etanolu  $d = 0,7893 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$ .
76. Metaliczny wanad otrzymuje się w reakcji tlenku wanadu(V) z metalicznym wapniem. Jaka jest zawartość (w kg) czystego wanadu w 2,30 kg tlenku?
77. Tabletkę suplementu witaminy zawiera 50,0 µg selenu. Oblicz ilość moli selenu w jednej tabletkę.

78. Ile atomów siarki znajduje się w 1,00 mol  $S_8$ ?
79. Zakładając, że diament to czysty węgiel, oblicz ile moli atomów węgla zawiera sztuczny diament o wadze 0,55 ct (1 ct = 0,0002 kg).
80. Cząsteczka boru waży  $2,15 \cdot 10^{-22}$  g. Ile atomów boru zawiera cząsteczka boru?
81. Tabletki multiwitaminy zawiera 0,16 mmol atomów żelaza. Ile mg żelaza zawiera jedna tabletki?
82. Ile moli jonów amonowych znajduje się w 2,00 kg szczawianu amonu  $(NH_4)_2C_2O_4$ ?
83. 1 g siarki zawiera  $2,348 \cdot 10^{21}$  cząsteczek. Ile atomów siarki zawiera jedna cząsteczka?
84. Zawartość  $NaHCO_3$  w proszku do pieczenia wynosi 36 %. Oblicz masę proszku zawierającego 1,0 mol wodorowęglanu sodu.
85. Oblicz liczbę atomów węgla w 63 g glukozy  $C_6H_{12}O_6$ .

## 1.6 Odpowiedzi

- |   |   |
|---|---|
| 1. a) 0,5 m    b) 0,0125 cm; 0,000 125 m                          | 15. 46,4 nm   |
| 2. a) 0,02 g; 0,000 02 kg    b) 125 g;<br>125 000 mg              | 16. $105 \frac{km}{h}$  |
| 3. a) $0,015 m^3$ ; $15\,000 cm^3$ b) $15 cm^3$ ;<br>$0,015 dm^3$ | 17. a) $3,2 \cdot 10^{-4}$ b) $1,8734 \cdot 10^4$<br>c) $1,54 \cdot 10^1$ d) $1,3521 \cdot 10^2$<br>e) $5,8 \cdot 10^3$ f) $4,6 \cdot 10^{-3}$ g) $2,4 \cdot 10^{-6}$<br>h) $6,842 \cdot 10^{10}$ |
| 4. a) 1000 mm    b) 100 cm    c) $10^{10} \text{ \AA}$            | 18. a) $2,997\,92 \cdot 10^5 \frac{km}{s}$ b) $2 \cdot 10^{-9} K$<br>c) $5,35 \cdot 10^{-7} m$ d) $7,3 \cdot 10^3 cm^3$   |
| 5. a) 0,01 kg    b) 10 g    c) $10^4 mg$                          | 19. a) 4097    b) 15 541,2    c) 0,000 023 4<br>d) 0,0012    e) 273,15 K    f) 0,003 75 g<br>g) 699 723 m    h) 51,1 l  |
| 6. a) $1000 cm^3$ b) 1000 ml    c) $1 dm^3$<br>d) $10^6 \mu l$    | 20. a) 5    b) 3    c) 3    d) 5    e) 4    f) 3<br>g) 4    h) 4  |
| 7. $0^\circ C$ ; $100^\circ C$ ; 273,15 K, 373,15 K               | 21. a) 3    b) 3    c) 3    d) 1    e) 2    f) 6<br>g) 5    h) 4    i) 1  |
| 8. 0,40 PLN   | 22. a) 34,6    b) 193    c) 0,003 88<br>d) $7,84 \cdot 10^4$ e) 24,0  |
| 9. 187/187 hPa; 0,184/0,118 atm                                   | 23. a) $3,002 \cdot 10^2$ b) $4,565 \cdot 10^5$<br>c) $6,544 \cdot 10^{-3}$ d) $9,578 \cdot 10^{-4}$<br>e) $5,078 \cdot 10^4$   |
| 10. $79,2\text{--}108 \frac{km}{h}$                               |   |
| 11. 309,95 K; $98,24^\circ F$                                     |   |
| 12. 355 ml  |   |
| 13. $1,35 \cdot 10^4 \frac{kg}{m^3}$                              |   |
| 14. 645 g   |   |

24. a) 77,04    b) -51    c)  $9,995 \cdot 10^4$   
d)  $3,13 \cdot 10^4$

25. 5,7 g

26. a) 3    b) 3

27. 0,068 g

28.  $1,8 \cdot 10^2$  kg

29. 146 m

30. 1,02 cm

31.  $0,7280 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$

32. 94,3 l

33. 3,5 h

34. 1,2 kg

35. 0,3326 GJ

36. 0,444 kg

37. 52 d

38. 30,6 m

39. 0,275 s

40. 6,2 l

41.  $3,6 \cdot 10^9$

42. a)  $\text{K}^+$ ,  $[\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}]^-$

b)  $2 \text{Li}^+$ ,  $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}]^{2-}$

c)  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}]^{2-}$

d)  $[\text{:}\ddot{\text{Cu}}\text{:}]^{2+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$

e)  $[\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}]^+$ ,  $[\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$

f)  $[\text{:}\ddot{\text{Sn}}\text{:}]^{2+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$

g)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{H}}\text{:}]^-$

h)  $2 \text{Mg}^{2+}$ ,  $[\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:}]^{4-}$

i)  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $4 [\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}]^-$

j)  $[\text{:}\ddot{\text{Pb}}\text{:}]^{2+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}]^-$

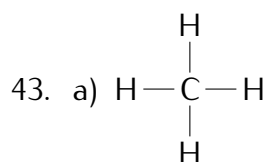
k)  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$

l)  $3 \text{Ba}^{2+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}]^{3-}$

m)  $[\text{:}\ddot{\text{Au}}\text{:}]^{3+}$ ,  $3 [\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}]^-$

n)  $2 [\text{:}\ddot{\text{Bi}}\text{:}]^{3+}$ ,  $3 [\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}]^{2-}$

o)  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $2 [\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}]^-$



b)  $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$

c)  $\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

d)  $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$

e)  $\text{:N}\equiv\text{N:}$

f)  $\text{:}\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{O}}\text{:}$

g)  $\text{:N}=\ddot{\text{O}}$

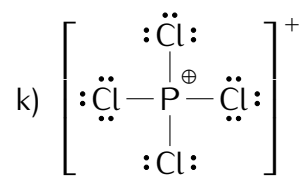
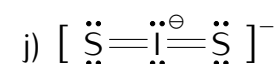
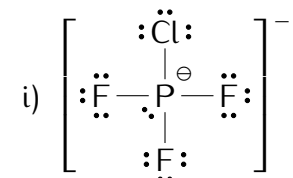
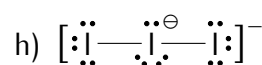
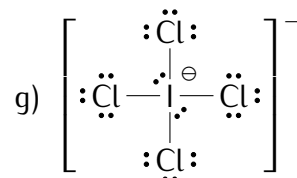
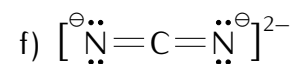
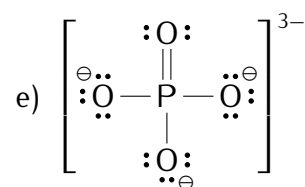
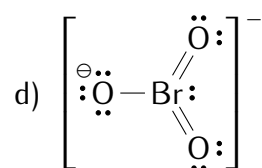
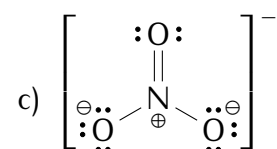
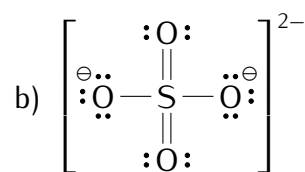
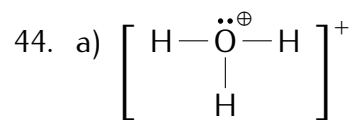
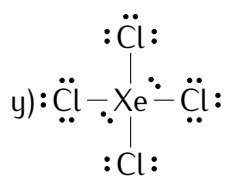
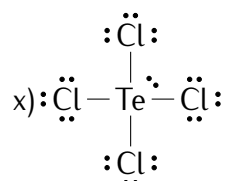
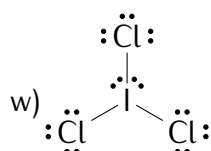
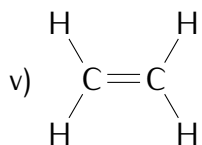
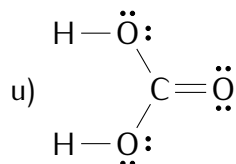
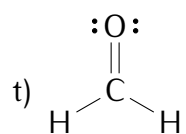
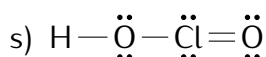
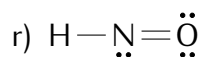
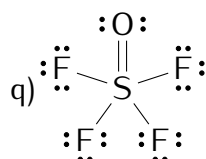
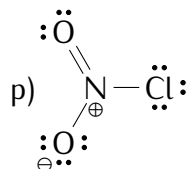
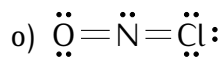
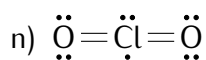
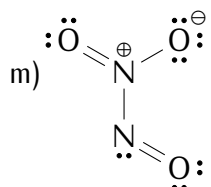
h)  $\text{B}\equiv\text{N:}$

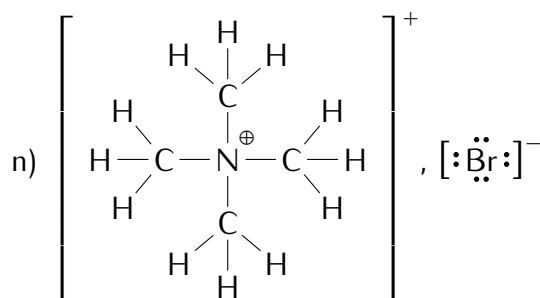
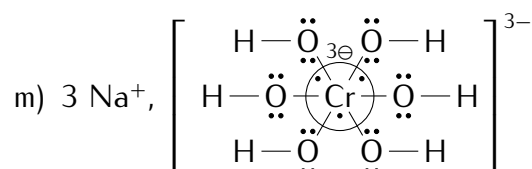
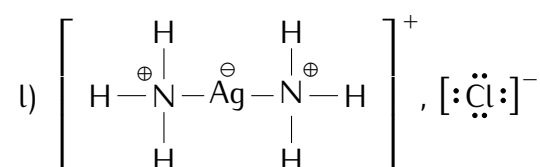
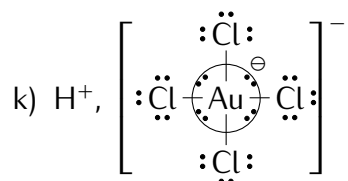
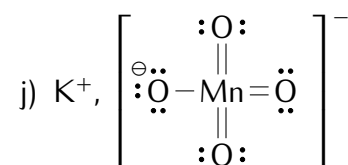
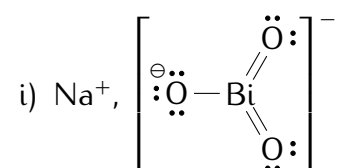
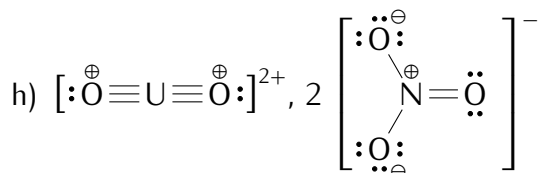
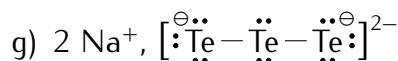
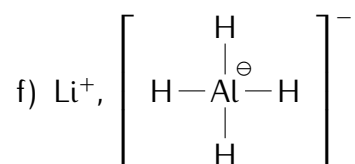
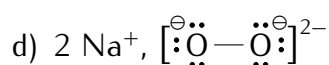
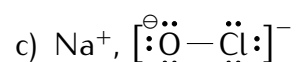
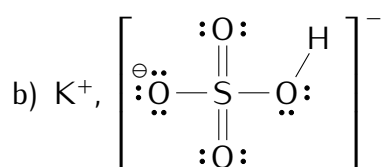
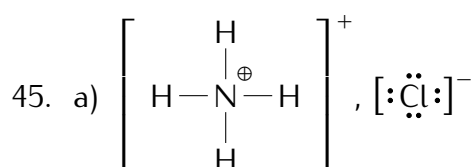
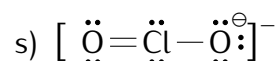
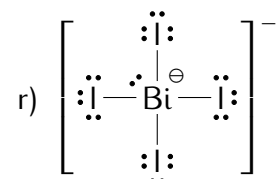
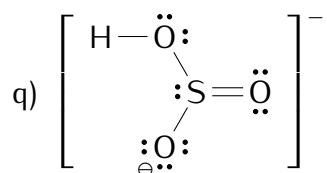
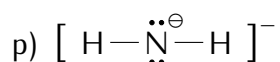
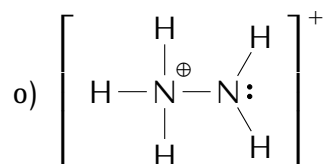
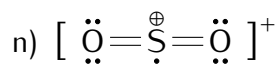
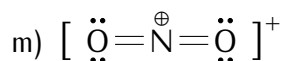
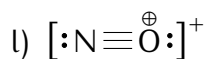
i)  $\ddot{\text{O}}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{:}$

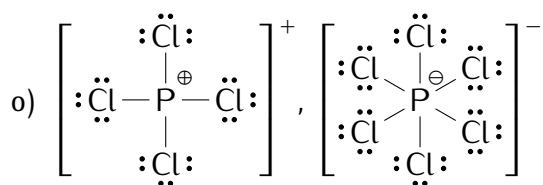
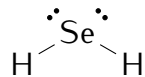
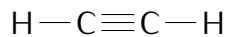
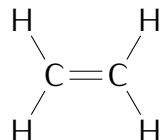
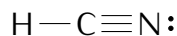
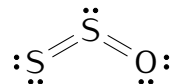
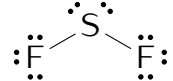
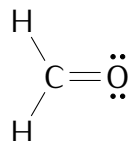
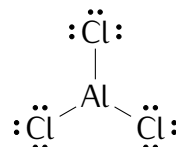
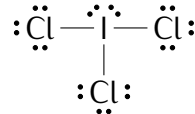
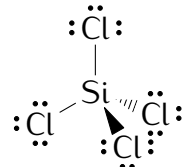
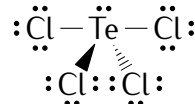
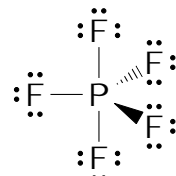
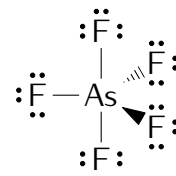
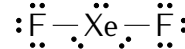
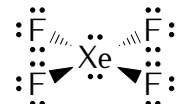
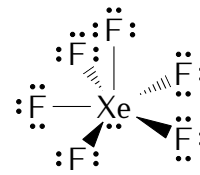
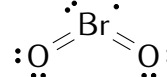
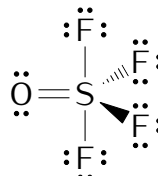
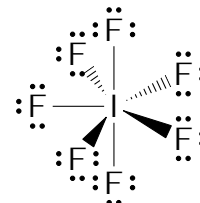
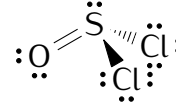
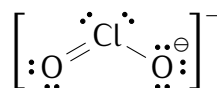
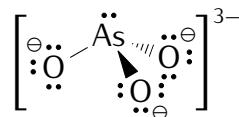
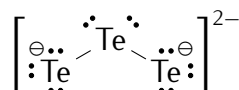
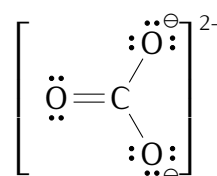
j)  $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}}$

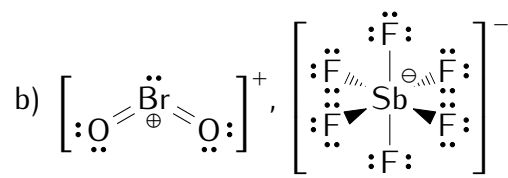
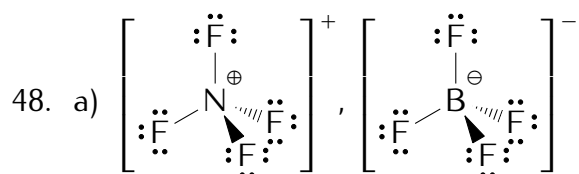
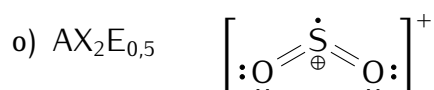
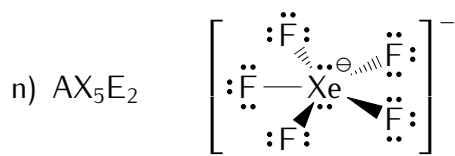
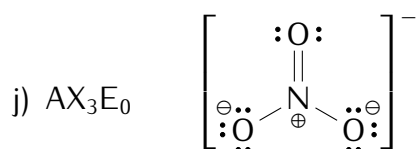
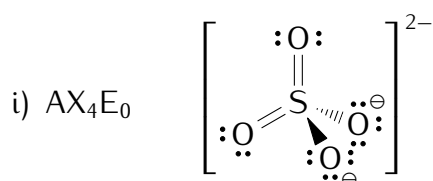
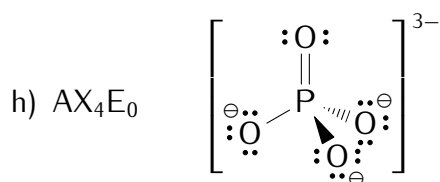
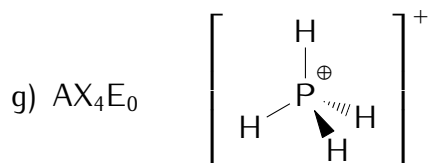
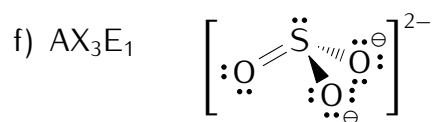
k)  $\ddot{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{:}$

l)  $\ddot{\text{O}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{:}$





46. a) AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>b) AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub>c) AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>d) AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub>e) AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub>f) AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>g) AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>h) AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>i) AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>j) AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub>k) AX<sub>4</sub>E<sub>1</sub>l) AX<sub>5</sub>E<sub>0</sub>m) AX<sub>5</sub>E<sub>0</sub>n) AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>o) AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>p) AX<sub>6</sub>E<sub>1</sub>q) AX<sub>2</sub>E<sub>1,5</sub>r) AX<sub>5</sub>E<sub>0</sub>s) AX<sub>7</sub>E<sub>0</sub>t) AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub>47. a) AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>b) AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub>c) AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>d) AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>e) AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>



49. 200,59 u;  $3,33 \cdot 10^{-22}$  g

50. a) 19,0 u   b) 38,0 u   c)  $38,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$   
d) 19,0 g

51. 1,67 g, 333 g

52. a) 3,04 g   b) 4,00 g   c) 112 g  
d) 64,0 kg   e) 120 mg

53. a) 0,411 mol   b) 0,313 mol  
c) 43,5 mmol   d) 0,992 mol  
e) 1,00 mmol   f) 179 mol   g) 833 kmol

54.  $6,11 \cdot 10^{21}$ ; 0,0102 mol

55.  $2,23 \cdot 10^{22}$ ;  $2,23 \cdot 10^{19}$ ;  $2,23 \cdot 10^{16}$ ;  
 $2,23 \cdot 10^{13}$

56. 0,678 mol

57.  $2,62 \cdot 10^{25}$

58. 9,23 g

59. 76,5%; 23,5%

60. a) 76,012 u   b) 64,065 u   c) 63,013 u  
d) 121,16 u   e) 180,158 u

61. a)  $2,83 \cdot 10^{23}$  g   b)  $2,99 \cdot 10^{-23}$  g  
c)  $1,63 \cdot 10^{-22}$  g

62. 17,99 u

63. a)  $47,9982 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$    b)  $97,995 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$   
c)  $60,053 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

64. a) 56 g   b) 0,040 g   c)  $1,5 \cdot 10^5$  g  
d) 13 g   e)  $1,13 \cdot 10^{-21}$  g

65. a)  $2,7 \cdot 10^{22}$    b)  $1,2 \cdot 10^{24}$

66. 1,11 mol; 6,69 cząsteczek;  $3,35 \cdot 10^{20}$   
atomów O;  $1,34 \cdot 10^{20}$  atomów N

67. a)  $8,88 \cdot 10^2$  g   b) 16,0 g

68. a)  $1,8 \cdot 10^2$  mol   b) 3,0 mol



---

69. a)  $1,5 \cdot 10^{25}$     b)  $1,2 \cdot 10^{24}$  mol

78.  $4,82 \cdot 10^{24}$

70. 14,9 g

79.  $9,2 \cdot 10^{-3}$  mol

71. 12

80. 12

72. 8,95 mol

81. 8,9 mg

73. 0,14 g

82. 32,2 mol

74. 0,158 mol

83. 8

75. 58 ml

84.  $2,3 \cdot 10^2$  g

76. 1,29 kg

85.  $1,3 \cdot 10^{24}$

77.  $6,33 \cdot 10^{-7}$  mol



# Rozdział 2

## Prawa gazowe

*Łukasz Ponikiewski*

### Spis treści

---

2.1	Warunki normalne . . . . .	54
2.1.1	Objętość molowa gazów – prawo Avogadra . . . . .	55
2.1.2	Stała gazowa . . . . .	55
2.2	Równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona) . . . . .	56
2.2.1	Przemiana izotermiczna . . . . .	57
2.2.2	Przemiana izobaryczna . . . . .	58
2.2.3	Przemiana izochoryczna . . . . .	59
2.3	Prawo stosunków objętościowych Gay-Lussaca . . . . .	60
2.4	Prawo Daltona . . . . .	60
2.5	Gęstość gazów . . . . .	63
2.5.1	Gęstość bezwzględna . . . . .	63
2.5.2	Gęstość względna . . . . .	65
2.6	Obliczanie mas molowych na podstawie praw gazowych . . . . .	66
2.7	Równanie stanu gazu prawie rzeczywistego (równanie van der Waalsa) . . . . .	67
2.8	Zadania . . . . .	69
2.9	Odpowiedzi . . . . .	75

---

Gaz jest stanem skupienia materii, w którym ciało fizyczne, w odróżnieniu od stanu stałego, łatwo zmienia kształt i zajmuje całą dostępną mu przestrzeń. W fazie gazowej cząsteczki mają bardzo dużą swobodę poruszania się, w wyniku czego jest to stan charakteryzujący się najwyższym stopniem nieuporządkowania. Pomiędzy cząsteczkami gazu możemy zaobserwować tylko słabe oddziaływania dalekiego zasięgu, dlatego można pominąć energię oddziaływań pomiędzy tymi cząsteczkami, natomiast rozpatrywać tylko energię kinetyczną tych cząstek. Drugim podstawowym czynnikiem determinującym właściwości stanu gazowego jest to, że objętość własna cząsteczek gazu jest znikomo mała w stosunku do objętości zajmowanej przez gaz. Odległości pomiędzy cząsteczkami są dużo większe w porównaniu do ich rozmiarów, więc cząsteczki gazu można traktować jako punkty materialne.

Prawa gazowe podają zależności pomiędzy określonymi wielkościami fizycznymi gazów. Tymi parametrami opisującymi gaz są ciśnienie ( $p$ ), objętość ( $V$ ), temperatura ( $T$ ) oraz jego skład (np. liczba cząsteczek  $n$ , stężenie  $c$ ). Zmiana jednego z parametrów układu, będącego w stanie równowagi, wymusza zmianę pozostałych parametrów tak, aby układ osiągnął nowy stan równowagi.

W rozdziałach 2.1 do 2.6 omawiane są prawa gazowe stosujące się ściśle tylko do hipotetycznego gazu, zwanego gazem doskonałym (idealnym). W rzeczywistości gaz taki nie istnieje. Gazy rzeczywiste wykazują mniejsze lub większe odchylenia od praw gazu doskonałego. Odchylenia te są mniejsze dla mniejszych gęstości gazów (przy wyższej temperaturze i niższym ciśnieniu).

Dokładniejsze obliczenia parametrów gazów rzeczywistych wymagają użycia bardziej złożonych równań uwzględniających oddziaływania międzycząsteczkowe lub międzycząsteczkowe. W rozdziale 2.7 krótko omówiono równanie van der Waalsa.

## 2.1 Warunki normalne

Warunki normalne (STP, ang. *standard conditions for temperature and pressure*) – są to umowne warunki odniesienia, w których gaz występuje w temperaturze  $T^\circ = 273,15\text{ K}$  (co jest równoważne temperaturze  $t^\circ = 0^\circ\text{C}$ ), pod ciśnieniem  $p^\circ = 10^5\text{ Pa}$ . Z tych parametrów wynika objętość molowa gazu doskonałego:

$$V^\circ = \frac{V}{n} = \frac{RT^\circ}{p^\circ} = 0,0227 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

Do 1997 roku IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) zalecała używanie nieco innej wartości ciśnienia odniesienia – ciśnienia jednej atmosfery fizycznej  $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg}$  odpowiadającej ciśnieniu  $p^\circ = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa}$  w jednostkach układu SI. Tej wartości ciśnienia (przy niezmienionej definicji temperatury odniesienia) odpowiada dotychczas stosowana objętość molowa gazu doskonałego równa  $22,4 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$ . W związku z tym, że chemicy dość niechętnie odchodzą od dawnych przyzwyczajeń, warto zawsze sprawdzić, co autor danego podręcznika ma na myśli mówiąc o warunkach normalnych bądź standardowych. Nie zmienia to jednak faktu, że dla większości obliczeń nie ma to większego znaczenia – nawet mieszając ze sobą oba zestawy warunków odniesienia popełniamy błąd obliczeniowy rzędu 1 %.

Dzięki znajomości parametrów gazu ( $p^\circ$ ,  $V^\circ$ ,  $T^\circ$ ) w jakichkolwiek warunkach odniesienia można bez problemu posługując się poniższym równaniem obliczyć nowe, odbiegające od tych warunków, ciśnienie gazu  $p$  (jeśli dla nowych warunków podane są  $T$  i  $V$ ) lub objętość  $V$  (jeśli podane są  $p$  i  $T$ ).

$$\frac{p^\circ V^\circ}{T^\circ} = \frac{pV}{T} \quad (2.1)$$

### 2.1.1 Objętość molowa gazów – prawo Avogadra

Objętość molową gazów można przedstawić wzorem:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (2.2)$$

gdzie:  $V$  – objętość gazu,  $n$  – liczba moli gazu.

Objętości 1 mol różnych substancji w stanie stałym lub ciekłym znacznie się różnią między sobą, natomiast doświadczalnie wykazano, że 1 mol każdej substancji gazowej w tych samych warunkach odniesienia zajmuje zawsze niemal taką samą objętość.

$$V = \text{const} \cdot n \quad (2.3)$$

Prawidłowość tę zaobserwował włoski fizyk Avogadro i sformułował w postaci prawa zwanego prawem Avogadra:

Jednakowe objętości różnych gazów w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem zawierają jednakową ilość cząsteczek.

Na podstawie tego prawa wykazano, że objętość molowa gazu doskonałego w warunkach normalnych wynosi  $V_m = V^\circ = 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$  (przy ciśnieniu odniesienia  $1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). Gazy rzeczywiste wykazują w większym lub mniejszym stopniu odchylenia od podanej wartości, jednak poza skrajnymi przypadkami określonymi w rozdziale 2.7, w obliczeniach można przyjąć, że objętość molowa wszystkich gazów rzeczywistych jest równa objętości molowej gazu doskonałego.

### 2.1.2 Stała gazowa

Stała gazowa jest jedną z uniwersalnych stałych fizycznych. Określa ona pracę wykonaną przez 1 mol gazu ogrzany o  $1^\circ$  w procesie izobarycznym (przy stałym ciśnieniu). Wartość stałej gazowej nie zależy od rodzaju gazu natomiast zależy od tego, w jakich jednostkach zostanie wyrażone ciśnienie i objętość (temperaturę zawsze trzeba wyrażać w kelwinach). Stałą gazową można wyliczyć ze wzoru:

$$R = \frac{pV}{T} \quad (2.4)$$

gdzie:  $p$  – ciśnienie pod jakim występuje gaz,  $V$  – objętość 1 mol gazu,  $T$  – temperatura gazu w kelwinach.

Poniżej podano przykładowe wartości stałej gazowej w wybranych jednostkach energii, ciśnienia i objętości.

Tab. 2.1: Wybrane wartości stałej gazowej  $R$  wyrażone w jednostkach układu SI oraz innych najczęściej stosowanych jednostkach.

Wartość $R$	Jednostka
8,314 472	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}} = \frac{\text{m}^3 \text{ Pa}}{\text{mol K}} = \frac{\text{dm}^3 \text{ kPa}}{\text{mol K}}$
$8,314 472 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\text{dm}^3 \text{ bar}}{\text{mol K}}$
$8,314 472 \cdot 10^3$	$\frac{\text{dm}^3 \text{ Pa}}{\text{mol K}}$
$8,205 746 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}}^*$
1,985 88	$\frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
62,3638	$\frac{\text{dm}^3 \text{ mmHg}}{\text{mol K}}$

\* Dotyczy atmosfery fizycznej 101,325 kPa

## 2.2 Równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)

Równanie opisujące związek pomiędzy liczbą moli  $n$ , temperaturą  $T$ , ciśnieniem  $p$  i objętością gazu doskonałego  $V$  zaproponował Benoit Clapeyron w 1834 roku. Równanie to nazywane prawem gazu doskonałego lub równaniem Clapeyrona można wyrazić wzorem:

$$pV = nRT \quad (2.5)$$

gdzie:  $p$  – ciśnienie pod jakim występuje gaz,  $V$  – objętość gazu,  $n$  – liczba moli gazu,  $T$  – temperatura w kelwinach,  $R$  – stała gazowa.

Równanie (2.5) można przekształcić do postaci:

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (2.6)$$

Wynika z tego, że liczba moli gazu zależy tylko i wyłącznie od temperatury, ciśnienia i objętości, natomiast nie zależy od rodzaju gazu. Po podstawieniu  $\frac{p}{RT} = \text{const}$  otrzymujemy omawiane wcześniej prawo Avogadra (2.3).

W praktyce równanie Clapeyrona całkiem dobrze opisuje zachowanie gazów rzeczywistych przy ciśnieniach nie wyższych niż  $1\text{--}2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  i temperaturze znacznie wyższej od temperatury wrzenia danej substancji.

### Przykład 2.1: Obliczanie objętości gazu na podstawie prawa Clapeyrona.

Jaką objętość  $V$  zajmuje gazowy dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$  o masie  $m = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$  pod ciśnieniem  $p = 1,00 \text{ atm}$  ( $1,013 25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) w temperaturze  $T = 300 \text{ K}$ ?

**Plan:** W zadaniu mamy podane wartości ciśnienia i temperatury dla  $\text{CO}_2$ , a więc dane te można podstawić do równania stanu gazu doskonałego. Bardzo istotne są jednostki, w jakich

wyrażone jest ciśnienie gazu, ponieważ takie same jednostki ciśnienia muszą być użyte do wyrażenia stałej gazowej. Użyta w stałej gazowej jednostka objętości będzie jednocześnie jednostką obliczonej objętości.

**Rozwiązanie:** Liczbę moli gazu wyliczamy dzieląc jego masę przez masę molową  $\text{CO}_2$ . Masa molowa  $\text{CO}_2$  wynosi:  $44,009 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Liczba moli  $n$  dwutlenku węgla równa się:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{20,0 \text{ g}}{44,009 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,454 \text{ mol}$$

Objętość zajmowaną przez gaz oblicza się z równania stanu gazu, które po przekształceniu względem  $V$  wyraża się wzorem:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,454 \text{ mol} \cdot 8,2057 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}} \cdot 300 \text{ K}}{1,00 \text{ atm}} = 11,176 \text{ dm}^3$$

**Odpowiedź:** Dwutlenek węgla w tych warunkach zajmuje objętość  $11,2 \text{ dm}^3$ .

### Przykład 2.2: Obliczanie ilości moli gazu na podstawie równania Clapeyrona.

Ile moli cząsteczek tlenu  $n$  znajduje się w butli stalowej o pojemności  $V = 16,0 \text{ dm}^3$ , jeśli w temperaturze  $t = 20,0^\circ\text{C}$  manometr zaworu reduktora wskazuje ciśnienie  $p = 150 \text{ atm}$ ?

**Plan:** W celu rozwiązania powyższego zadania korzystamy z równania Clapeyrona (2.5) przekształconego względem liczby moli  $n$ . Aby nie przeliczać jednostek użyjemy uniwersalnej stałej gazowej  $R$  wyrażonej w jednostkach ciśnienia i objętości podanych w treści przykładu (patrz Tab. 2.1).

**Rozwiązanie:** Najpierw przeliczamy temperaturę ze skali Celsjusza na temperaturę bezwzględną.

$$T = t + 273,15 = 293,15 \text{ K}$$

Po podstawieniu danych do przekształconego równania Clapeyrona otrzymujemy:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{150 \text{ atm} \cdot 16,0 \text{ dm}^3}{8,2057 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}} \cdot 293,15 \text{ K}} = 99,77 \text{ mol}$$

**Odpowiedź:** W butli znajduje się  $99,8 \text{ mol}$  tlenu.

W zależności od warunków procesu, w jakich zachodzą przemiany gazowe, równanie stanu gazu doskonałego może przyjmować bardziej uproszczone formy.

## 2.2.1 Przemiana izotermiczna

Przemiana izotermiczna, czyli proces zachodzący przy stałej temperaturze oraz przy stałej liczbie moli gazu. W tym przypadku równanie stanu gazu doskonałego upraszcza się do równania

Boyle'a- Mariotte'a. Zależność ta jest jednak spełniona tylko wówczas, gdy cząsteczki gazu nie ulegają asocjacji (łączeniu się) lub dysocjacji (rozpadowi) przy zmianie ciśnienia. Prawo Boyle'a- Mariotte'a można wyrazić wzorem:

$$pV = \text{const} \quad (2.7)$$

lub

$$V = \text{const} \cdot \frac{1}{p} \quad (2.8)$$

albo sformułować w postaci definicji:

W stałej temperaturze objętość gazu jest odwrotnie proporcjonalna do jego ciśnienia.

Prawo to spełnione jest tylko w zakresie niskich ciśnień. Gazy rzeczywiste spełniają je coraz lepiej, kiedy ciśnienie gazu zdąży do zera ( $p \rightarrow 0$ ). Prawo Boyle'a-Mariotte'a jest więc prawem granicznym.

W przypadku przemiany izotermicznej można wyprowadzić zależność:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (2.9)$$

z której po odpowiednich przekształceniach można wyliczyć zmianę objętości lub ciśnienia gazu.

**Przykład 2.3: Obliczanie nowej objętości gazu przy zmianie ciśnienia w stałej temperaturze.**

Objętość  $V_1$  próbki pewnego gazu pod ciśnieniem  $p_1 = 750 \text{ mmHg}$  wynosi  $416 \text{ cm}^3$ . Obliczyć objętość tego gazu  $V_2$  pod ciśnieniem  $p_2 = 1100 \text{ mmHg}$  przy założeniu, że liczba moli gazu i temperatura gazu nie uległy zmianie.

**Plan:** Aby rozwiązać zadanie korzystamy ze wzoru (2.9), który przekształcamy względem  $V_2$ .

**Rozwiązanie:**

$$V_2 = \frac{V_1 p_1}{p_2} = \frac{416 \text{ cm}^3 \cdot 750 \text{ mmHg}}{1100 \text{ mmHg}} = 283 \text{ cm}^3$$

**Odpowiedź:** Pod ciśnieniem  $1100 \text{ mmHg}$  ta ilość gazu zajmie objętość  $283 \text{ cm}^3$ .

## 2.2.2 Przemiana izobaryczna

Przemiana izobaryczna, czyli proces pod stałym ciśnieniem i przy stałej liczbie moli gazu. W tym przypadku równanie stanu gazu doskonałego upraszcza się do równania Gay-Lussaca i wyraża się wzorem:

$$V = \text{const} \cdot T \quad (2.10)$$

Zatem:

Objętość dowolnego gazu przy podwyższeniu temperatury o jeden stopień zwiększa się o stały ułamek objętości, jaką zajmuje gaz w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , jeżeli ciśnienie gazu i liczba moli nie ulega zmianie.



Podobnie jak w przypadku przemiany izotermicznej, tak również i dla tego procesu możemy wy-  
prowadzić odpowiednią zależność:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.11)$$

z której po przekształceniu wyliczyć można zmianę temperatury lub objętości gazu.

**Przykład 2.4: Obliczanie temperatury w jakiej znalazł się gaz po zmianie objętości dla przemiany izobarycznej.**

W temperaturze 293,15 K pewien gaz zajmuje objętość 0,200 dm<sup>3</sup>. Do jakiej temperatury należy ogrzać ten gaz przy stałym ciśnieniu, aby objętość wzrosła o 40,0 cm<sup>3</sup>?

**Plan:** Obliczenia temperatury  $T_2$  dla przemiany izobarycznej wykonujemy korzystając ze wzoru (2.11), który przekształcamy względem  $T_2$ .

**Rozwiązanie:**

$$T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{0,240 \text{ dm}^3 \cdot 293,15 \text{ K}}{0,200 \text{ dm}^3} = 351,780 \text{ K}$$

**Odpowiedź:** Gaz należy ogrzać do temperatury 352 K.

## 2.2.3 Przemiana izochoryczna

Przemiana izochoryczna, czyli proces przebiegający przy stałej objętości i stałej liczbie moli gazu. W przypadku tym równanie Clapeyrona upraszcza się do:

$$p = \text{const} \cdot T \quad (2.12)$$

Zależność tę odkrył w 1703 roku Amontons i sformułował następująco:

Ciśnienie danej liczby moli gazu jest wprost proporcjonalne do temperatury bezwzględnej, jeśli objętość gazu pozostaje niezmienniona.

W 1802 roku Gay-Lussac opublikował to prawo powołując się na niepublikowane prace Jacquesa Charlesa z 1787 roku, i stąd najczęściej nazwisko Charlesa pojawia się przy przemianie izochorycznej.

W celu obliczenia zmiany temperatury, bądź ciśnienia gazu, równanie (2.12) można zapisać w postaci:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.13)$$

**Przykład 2.5: Obliczanie nowej temperatury gazu po zmianie ciśnienia dla przemiany izochorycznej..**

Do jakiej temperatury należy podgrzać gaz o temperaturze 298 K znajdujący się w zamkniętym zbiorniku, aby ciśnienie zwiększyło się dwukrotnie?

**Plan:** W celu rozwiązania zadania korzystamy z zależności (2.13), z której wyznaczamy  $T_2$ .

**Rozwiązanie:**

$$T_2 = \frac{p_2 T_1}{p_1} = \frac{2 \cdot 298 \text{ K}}{1} = 596 \text{ K}$$

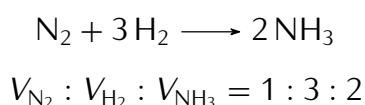
**Odpowiedź:** Gaz należy podgrzać do temperatury 596 K.

## 2.3 Prawo stosunków objętościowych Gay-Lussaca

Dla stałego ciśnienia i stałej temperatury można rozpatrywać również prawo stosunków objętościowych Gay-Lussaca, które brzmi:

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

Prawo to można przedstawić na przykładzie syntezy amoniaku w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Z jednej objętości azotu i trzech objętości wodoru otrzymuje się dwie objętości amoniaku. Stosunek objętości wodoru do azotu jest stosunkiem liczb naturalnych, tak samo jak stosunek objętości amoniaku do objętości poszczególnych substratów.



## 2.4 Prawo Daltona

Prawo Daltona, inaczej prawo ciśnień cząstkowych (addytywności ciśnień) dotyczące jednorodnych mieszanin gazów mówi, że:

Ciśnienie wywierane przez mieszaninę gazów jest sumą ciśnień cząstkowych wywieranych przez poszczególne składniki tej mieszaniny.

Prawo Daltona można wyrazić wzorem:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2.14)$$

Ciśnieniem cząstkowym (parcjalnym) nazywamy ciśnienie, jakie wywierałby dany składnik, gdyby w tej samej temperaturze samodzielnie zajmował daną objętość mieszaniny. Dla roztworu gazowego o właściwościach gazu doskonałego można wyrazić ciśnienie cząstkowe składnika  $i$  za pomocą wzoru:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT \quad (2.15)$$

gdzie  $c_i$  oznacza stężenie molowe składnika  $i$ .

Podzielenie równania (2.15) przez równanie stanu gazu doskonałego (2.5) prowadzi do zależności:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad (2.16)$$

Stąd:

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p \quad (2.17)$$

gdzie  $x_i$  oznacza ułamek molowy składnika  $i$  w mieszaninie.

Z powyższej zależności wynika, że ciśnienie cząstkowe jest proporcjonalne do liczby moli danego składnika  $i$  i jest równe iloczynowi ciśnienia całkowitego oraz ułamka molowego danego składnika gazowego.

Uwaga! Bardzo istotnym aspektem przy praktycznym rozwiązywaniu zadań dotyczących ciśnień cząstkowych jest uwzględnienie w ciśnieniu całkowitym ciśnienia cząstkowego pary wodnej. Ważne jest to szczególnie, jeśli gazy zbierane są w zbiorniku nad wodą. Udział ciśnienia pary wodnej (będącej w równowadze z wodą ciekłą) w ciśnieniu całkowitym jest równy prężności pary wodnej w danej temperaturze. Wartości prężności pary wodnej można odnaleźć w Tab. 2.2.

Tab. 2.2: Wartości prężności pary wodnej dla wybranych temperatur. Źródło: D. R. Lide (ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (2005).

$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{kPa}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{kPa}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{kPa}$
0	0,6113	35	5,6267	70	31,1760
5	0,8726	40	7,3814	75	38,5630
10	1,2281	45	9,5898	80	47,3730
15	1,7056	50	12,3440	85	57,8150
20	2,3388	55	15,7520	90	70,1170
25	3,1690	60	19,9320	95	84,5290
30	4,2455	65	25,0220	100	101,3200

Można również skorzystać z przybliżonego równania (temperaturę podajemy w kelwinach, a wynik uzyskujemy w paskalach, exp oznacza funkcję eksponencjalną):

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \exp \left( 25,279 - \frac{5132}{T} \right) \quad (2.18)$$

#### Przykład 2.6: Obliczanie objętości mieszaniny gazów oraz ciśnień cząstkowych poszczególnych składników mieszaniny..

Mieszanina gazowa składa się z 336 g tlenu węgla i 76,6 g wodoru. Oblicz objętość całkowitą mieszaniny w temperaturze 500 K pod ciśnieniem 101 325 Pa oraz ciśnienia cząstkowe jego składników w podanych warunkach.

**Plan:** Znając masy składników, z jakich składa się mieszanina gazów, możemy dzieląc je przez ich masy molowe uzyskać ilości moli poszczególnych składników. Po ich zsumowaniu uzyskujemy całkowitą ilość moli naszej mieszaniny. Przy założeniu, że otrzymana mieszanina ma właściwości zbliżone do gazu doskonałego oraz korzystając ze wzoru Clapeyrona obliczamy objętość dla gazów po zmieszaniu. Ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników obliczamy ze wzoru (2.17).

**Rozwiązanie:** Masy molowe składników wynoszą ok.:

$$M_{\text{CO}} = 28,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

zatem roztwór gazowy zawiera następującą liczbę moli tlenku węgla i wodoru:

$$n_{\text{CO}} = \frac{336 \text{ g}}{28,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 11,996 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{76,600 \text{ g}}{2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 37,996 \text{ mol}$$

Suma liczby moli obu składników wynosi:

$$n = 11,996 \text{ mol} + 37,996 \text{ mol} = 49,992 \text{ mol}$$

Objętość całkowitą roztworu można wyznaczyć z równania stanu gazu doskonałego zakładając, że rozpatrywany roztwór ma właściwości gazu doskonałego.

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{49,992 \text{ mol} \cdot 8,31451 \frac{\text{m}^3 \text{ Pa}}{\text{mol K}} \cdot 500 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}} = 2,05 \text{ m}^3$$

Ciśnienia cząstkowe tlenku węgla  $p_{\text{CO}}$  i wodoru  $p_{\text{H}_2}$  obliczamy z zależności:

$$p_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} p$$

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} p$$

Wartości ułamków molowych obliczamy z równań:

$$x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n} = \frac{11,996 \text{ mol}}{49,992 \text{ mol}} = 0,240$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} = \frac{37,996 \text{ mol}}{49,992 \text{ mol}} = 0,760$$

Ułamki molowe są bezwymiarowe i sumują się do jedności. Podstawiając do wzoru na ciśnienie cząstkowe otrzymujemy:

$$p_{\text{CO}} = 0,240 \cdot 101\,325 \text{ Pa} = 24\,318 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{H}_2} = 0,760 \cdot 101\,325 \text{ Pa} = 77\,007 \text{ Pa}$$

**Odpowiedź:** Mieszanina gazów zajmuje objętość  $2,05 \text{ m}^3$ , natomiast ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników wynoszą: tlenku węgla –  $2,43 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ , wodoru –  $7,70 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

**Przykład 2.7: Uwzględnianie prężności pary wodnej w obliczeniach.**

W cylindrze miarowym zebrano nad wodą pewną ilość tlenu, którego objętość w temperaturze 23,0 °C wynosiła 1,30 dm<sup>3</sup>. Ciśnienie atmosferyczne równe było 768 mmHg. Prężność pary wodnej w tej wynosi 21,0 mmHg. Ile gramów tlenu zebrano w cylindrze?

**Plan:** Ciśnienie atmosferyczne w tym przypadku jest sumą ciśnienia cząstkowego zebranego tlenu i prężności pary wodnej. W celu obliczenia ciśnienia cząstkowego tlenu należy od ciśnienia atmosferycznego odjąć prężność pary wodnej. Następnie zakładamy, że zebrany tlen jest gazem doskonałym i korzystamy z równania Clapeyrona. We wzorze tym liczbę moli zastępujemy zależnością  $n = \frac{m}{M}$ , a następnie wzór przekształcamy względem  $m$ .

**Rozwiązanie:** Obliczamy ciśnienie cząstkowe tlenu.

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{atm}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 747 \text{ mmHg} = 9,829 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Następnie obliczamy masę tlenu podstawiając obliczone ciśnienie do przekształconego wzoru Clapeyrona.

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{9,829 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot 0,00130 \text{ m}^3 \cdot 32,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{8,31447 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 296,15 \text{ K}} = 1,661 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** W cylindrze zebrano 1,66 g tlenu.

## 2.5 Gęstość gazów

### 2.5.1 Gęstość bezwzględna

Gęstość bezwzględną gazu można wyrazić w postaci wzoru:

$$d = \frac{m}{V} \quad (2.19)$$

gdzie:  $d$  – gęstość gazu,  $m$  – masa gazu,  $V$  – objętość zajmowana przez gaz.

Jednostką gęstości bezwzględnej w układzie SI jest  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

Podstawiając do powyższego wzoru masę molową  $M$  w  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$  oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych (standardowych)  $V^\ominus = 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$  otrzymujemy wzór do obliczania gęstości gazu w tych warunkach. Pomimo, że użyliśmy najbardziej typowe jednostki masy i objętości używane przez chemików (g i dm<sup>3</sup>), a nie podstawowe jednostki układu SI (kg i m<sup>3</sup>), wynik otrzymujemy w jednostkach układu SI, bo  $1 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

$$d^\ominus = \frac{M}{V^\ominus} \quad (2.20)$$

Po wstawieniu do równania Clapeyrona  $V = \frac{m}{d}$  oraz  $n = \frac{m}{M}$  i przekształceniu otrzymanego równania względem gęstości otrzymujemy wzór pozwalający obliczyć gęstość gazu doskonałego

w dowolnych warunkach ciśnienia i temperatury.

$$d = \frac{pM}{RT} \quad (2.21)$$

Z powyższego wzoru wynika, że gęstość bezwzględna gazów  $d$  zależy wprost proporcjonalnie od ciśnienia i odwrotnie proporcjonalnie od temperatury w granicach stosowalności równania gazu doskonałego. Dla innych warunków ciśnienia i temperatury można zapisać:

$$d' = \frac{p'M}{RT'} \quad (2.22)$$

Dzieląc równania (2.21) i (2.22) stronami oraz przekształcając względem  $d'$  otrzymujemy:

$$d' = \frac{p'Td}{pT'} \quad (2.23)$$

Ze wzoru tego wynika, że można obliczać gęstość gazu w dowolnych warunkach ciśnienia i temperatury znając gęstość tego gazu w dowolnych innych warunkach, niekoniecznie standardowych.

#### Przykład 2.8: Obliczanie gęstości gazu.

W naczyniu zamkniętym tłokiem, pod ciśnieniem  $9,690 \cdot 10^5$  Pa znajduje się argon, którego stężenie molowe jest równe  $0,419 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Po zmniejszeniu objętości naczynia i ogrzaniu gazu o 32,0 K ciśnienie w naczyniu wzrosło do  $1,53 \cdot 10^6$  Pa. Obliczyć gęstość argonu po zmianie stanu gazu.

**Plan:** W tym przykładzie gaz występuje w dwóch różnych stanach. Aby rozwiązać to zadanie należy zastosować dwa równania Clapeyrona dla dwóch stanów. Po odpowiednim przekształceniu względem gęstości otrzymujemy wzór (2.22). Nieznaną w powyższym wzorze temperaturę  $T'$  wyliczamy ze wzoru:

$$T' = T + \Delta T = T + 32,0 \text{ K}$$

Natomiast temperaturę  $T$  można wyznaczyć łatwo po przekształceniu wzoru (2.15).

**Rozwiązanie:**

$$T = \frac{p}{cR} = \frac{9,690 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{0,419 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 8,314 47 \frac{\text{m}^3 \text{ Pa}}{\text{mol K}}} = 278,148 \text{ K}$$

Następnie obliczamy temperaturę  $T'$  po ogrzaniu gazu:

$$T' = T + \Delta T = 278,148 \text{ K} + 32,0 \text{ K} = 310,148 \text{ K}$$

Stąd:

$$d' = \frac{p'M}{RT'} = \frac{1,53 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 3,995 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{8,314 47 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}} \cdot 310,148 \text{ K}} = 23,703 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

**Odpowiedź:** Po zmianie stanu gazu gęstość argonu wynosi  $23,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

## 2.5.2 Gęstość względna

Gęstość względna gazu  $D$  jest to stosunek gęstości bezwzględnej danego gazu do gęstości gazu wzorcowego (gazu odniesienia), przy czym gęstości obu gazów muszą się odnosić do tych samych warunków ciśnienia i temperatury. Najczęściej jako gazu wzorcowego używa się wodoru lub powietrza. Gęstość względną gazów wyraża się wzorem:

$$D_{x,w} = \frac{d_x}{d_w} = \frac{M_x}{M_w} \quad (2.24)$$

gdzie:  $d_x$  – gęstość gazu o masie molowej  $M_x$ ,  $d_w$  – gęstość gazu wzorcowego o masie molowej  $M_w$ .

Dla wodoru jako gazu odniesienia otrzymujemy wzór:

$$D_{x,\text{H}_2} = \frac{M_x}{M_{\text{H}_2}} = \frac{M_x}{2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad (2.25)$$

gdzie  $M_{\text{H}_2}$  jest masą molową wodoru.

Dla powietrza wzór ma następującą postać:

$$D_{x,\text{pow}} = \frac{M_x}{M_{\text{pow}}} = \frac{M_x}{28,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad (2.26)$$

gdzie  $M_{\text{pow}}$  jest średnią masą molową suchego powietrza obliczoną na podstawie jego składu.

Gęstość względna jest liczbą (nie ma wymiaru). Zawsze, kiedy jej używamy należy podawać gaz odniesienia.

### Przykład 2.9: Obliczanie gęstości względnej gazu.

Jaka jest gęstość względem powietrza gazu zawierającego metan i wodór w stosunku objętościowym 3 : 1?

**Plan:** Znając masy molowe gazów wchodzących w skład mieszaniny można obliczyć średnią (pozorną) masę molową rozpatrywanej mieszaniny gazów. Następnie podstawiając do wzoru (2.26) wyliczamy gęstość gazu względem powietrza.

**Rozwiązanie:**

$$M_{\text{CH}_4} = 16,042 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{sr}} = \frac{3}{4} \cdot 16,042 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + \frac{1}{4} \cdot 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 12,536 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Stąd gęstość gazu względem powietrza wynosi:

$$D = \frac{12,539 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{28,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,432\,83$$

**Odpowiedź:** Gęstość względna mieszaniny gazów względem powietrza wynosi 0,433.

## 2.6 Obliczanie mas molowych na podstawie praw gazowych

Korzystając z wcześniej wyprowadzonych wzorów na gęstości bezwzględne można po odpowiednim przekształceniu uzyskać zależności pozwalające na obliczenie mas molowych gazów.

W przypadku, kiedy znana jest gęstość bezwzględna substancji gazowej  $d_0$  w warunkach normalnych korzystamy ze wzoru:

$$d^\ominus = \frac{M}{V^\ominus} \quad (2.27)$$

Po przekształceniu wzoru i podstawieniu  $V^\ominus = 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$  otrzymujemy zależność:

$$M = d^\ominus \cdot 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

W warunkach odbiegających od warunków normalnych, jeśli te warunki te są określone, korzystamy ze wzoru:

$$d = \frac{pM}{RT} \quad (2.28)$$

Z którego po przekształceniu uzyskujemy:

$$M = \frac{dRT}{p} \quad (2.29)$$

### Przykład 2.10: Obliczanie masy molowej gazów.

Obliczyć masę molową gazu, jeżeli w temperaturze  $25,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1,00\text{ atm}$  gaz ten ma gęstość  $1,145 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ ?

**Plan:** Dane z zadania postawiamy do wzoru (2.29). Temperaturę podstawiamy w K, a stałą gazową w jednostkach  $\frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}}$ .

**Rozwiązanie:**

$$M = \frac{1,145 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 8,314\,51 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}}}{1,00 \text{ atm}} = 28,384 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

**Odpowiedź:** Masa molowa gazu wynosi  $28,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .



## 2.7 Równanie stanu gazu prawie rzeczywistego (równanie van der Waalsa)

W 1873 roku van der Waals uzupełnił równanie stanu gazu doskonałego o poprawki uwzględniające objętość gazu oraz oddziaływania wzajemne pomiędzy cząsteczkami gazu. Otrzymane równanie stanu gazu rzeczywistego przedstawia wzór:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (2.30)$$

gdzie:  $V$  – objętość gazu,  $n$  – liczba moli gazu,  $T$  – temperatura,  $p$  – ciśnienie pod jakim gaz występuje,  $R$  – stała gazowa,  $a$  – stała charakterystyczna dla danego gazu i uwzględniająca oddziaływania pomiędzy cząsteczkami (cząsteczki gazu przyciągają się, a ich energia potencjalna stanowi wprawdzie małą część energii całkowitej, ale nie jest pomijalna w porównaniu do energii kinetycznej; w wyniku tego rzeczywiste ciśnienie gazu na ścianki naczynia jest mniejsze niż w przypadku gdyby tego oddziaływania nie było),  $b$  – stała charakterystyczna dla danego gazu i uwzględniająca skończone rozmiary cząsteczek (atomy lub cząsteczki gazu nie są traktowane już jako punkty materialne, zajmują w tym przypadku już jakąś objętość).

Parametry  $a$  i  $b$  równania van der Waalsa (Tab. 2.3), zgodnie z teorią, powinny być związane z parametrami punktu krytycznego gazu (punkt na wykresie  $p = f(T)$ , w którym zanika powierzchnia rozdziału fazy ciekłej i gazowej), zwanych też stałymi krytycznymi:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (2.31)$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (2.32)$$

gdzie:  $T_c$  – temperatura krytyczna (temperatura, powyżej której gaz nie daje się skroplić),  $p_c$  – ciśnienie krytyczne (ciśnienie, poniżej którego gaz nie daje się skroplić).

Wielkości  $T$  i  $p$  w równaniu van der Waalsa łatwo wyrazić jako jawne funkcje pozostałych zmiennych:

$$T = \frac{1}{nR} \left(p + \frac{n^2 a}{V}\right) (V - nb) \quad (2.33)$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (2.34)$$

W przypadku objętości gazu równanie van der Waalsa można przekształcić otrzymując równanie trzeciego stopnia:

$$V^3 - n \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \left(\frac{n^2 a}{p}\right) V - \frac{n^3 ab}{p} = 0 \quad (2.35)$$

Równanie trzeciego stopnia można rozwiązać przy użyciu metody Viète'a lub trygonometrycznej, jednak jest to skomplikowane i dlatego rzadko się tych sposobów używa.

Wygodniej jest traktować  $V$  jako uwikłaną funkcję zmiennych niezależnych  $p$ ,  $T$  i  $n$ , związanych przez równanie van der Waalsa, a następnie rozwiązać to równanie metodami iteracyjnymi.

Tab. 2.3: Wartości stałych  $a$  i  $b$  równania van der Waalsa dla wybranych gazów.

	$a, \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2}$	$b, \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
He	0,003 46	$2,380 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	0,024 76	$2,661 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	0,1370	$3,870 \cdot 10^{-5}$
O <sub>2</sub>	0,1378	$3,183 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	0,3640	$4,267 \cdot 10^{-5}$
HCl	0,3716	$4,081 \cdot 10^{-5}$
NH <sub>3</sub>	0,4225	$3,707 \cdot 10^{-5}$

W wielu źródłach literaturowych stałe równania van der Waalsa są podane w jednostkach spoza układu SI, aby je przeliczyć należy skorzystać z informacji zawartych w rozdziale 1.1.

### Przykład 2.11: Obliczanie objętości gazu rzeczywistego przy użyciu równania van der Waalsa.

Jaką objętość zajmie 10,000 g CO<sub>2</sub> pod ciśnieniem  $1,0133 \cdot 10^5$  Pa w temperaturze 373,0 K?

**Plan:** Obliczamy masę molową oraz liczbę moli CO<sub>2</sub>, a następnie wstępną wartość (zerowe przybliżenie) objętości z rozwiązania równania stanu gazu doskonałego Clapeyrona (można je otrzymać z równania van der Waalsa przez upraszczające założenie:  $nb \ll V$  oraz  $\frac{n^2 a}{V^2} \ll p$ ). Mając zerowe przybliżenie objętości przekształcamy równanie van der Waalsa do postaci ułatwiającej jego iteracyjne rozwiązanie:

$$V_i = \frac{nRT}{p + \frac{n^2 a}{V_{i-1}^2}} + nb$$

i wykonujemy iteracje aż do uzyskania założonej dokładności rozwiązania (np. cztery cyfry znaczące).

#### Rozwiązanie:

$$M_{\text{CO}_2} = 12,0107 + 2 \cdot 15,9994 = 44,0095 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m}{M} = \frac{10,000}{44,0095} = 0,227\,22 \text{ mol}$$

$$V_0 = \frac{nRT}{p} = \frac{0,227\,22 \cdot 8,3145 \cdot 373,0}{1,0133 \cdot 10^5} = 6,9543 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Teraz, dla ułatwienia obliczeń przy pomocy kalkulatora, obliczymy trzy iloczyny:  $nRT$ ,  $nb$  oraz  $n^2 a$ , które są niezmiennie we wszystkich iteracjach.

$$nRT = 7,046\,793 \cdot 10^2 \text{ J}$$

$$nb = 9,695\,477 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$n^2 a = 1,879\,293 \cdot 10^{-2} \text{ J m}^3$$

*I iteracja.* Wstawiając objętość  $V_0$  uzyskaną w zerowym przybliżeniu do równania iteracyjnego obliczymy z niego pierwsze przybliżenie szukanej objętości  $V_1$ .

$$V_1 = \frac{nRT}{p + \frac{n^2 a}{V_0^2}} + nb = \frac{7,046\,793 \cdot 10^2}{1,0133 \cdot 10^5 + \frac{1,879\,293 \cdot 10^{-2}}{(6,9543 \cdot 10^{-3})^2}} + 9,695\,477 \cdot 10^{-6} = 6,937\,429 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

*II iteracja.* Tym razem po prawej stronie równania wstawiamy wartość  $V_1$  otrzymaną w I iteracji i po wykonaniu koniecznych obliczeń uzyskujemy wartość  $V_2$ .

$$V_2 = \frac{nRT}{p + \frac{n^2 a}{V_1^2}} + nb = \frac{7,046\,793 \cdot 10^2}{1,0133 \cdot 10^5 + \frac{1,879\,293 \cdot 10^{-2}}{(6,937\,429 \cdot 10^{-3})^2}} + 9,695\,477 \cdot 10^{-6} = 6,937\,301 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Porównanie  $V_1$  i  $V_2$  wykazuje, że są one identyczne z dokładnością do czterech cyfr znaczących, więc dalsze iteracje nie miałyby sensu. Szukana objętość wynosi zatem  $V = 6,937 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ . Znając bardziej dokładną wartość  $V$  możemy sprawdzić słuszność założeń prowadzących do uzyskania zerowego przybliżenia dla  $V$ . Po wykonaniu działań widzimy, że:

$$nb = 9,695\,477 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \ll V = 6,937\,301 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\frac{n^2 a}{V^2} = 3,904\,93 \cdot 10^2 \text{ Pa} \ll p = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Dobre spełnienie powyższych założeń wyjaśnia przyczynę, dla której już zerowe przybliżenie objętości uzyskane z równania Clapeyrona było prawie zadowalającym rozwiązaniem równania van der Waalsa. Taki przypadek zachodzi zawsze, gdy mamy do czynienia z niskimi ciśnieniami oraz wysokimi temperaturami. W takich warunkach równanie gazu doskonałego jest bardzo dobrym i prostym przybliżeniem równania van der Waalsa.

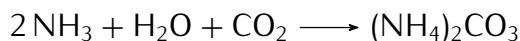
**Odpowiedź:** Objętość gazu to  $6,937 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ .

## 2.8 Zadania

### Równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)

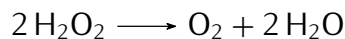
1. Obliczyć ilość moli  $\text{N}_2$  w próbce o objętości  $22,0 \text{ dm}^3$  w  $27,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1,94 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ .
2. Obliczyć masę cząsteczek tlenu zajmującego objętość  $25,0 \text{ dm}^3$ , pod ciśnieniem  $97,5 \text{ kPa}$  i w temperaturze  $280 \text{ K}$ .
3. Jaką objętość zajmuje  $500 \text{ g CO}_2$  a) w warunkach normalnych b) pod ciśnieniem  $2,00 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  i w temperaturze  $30,0^\circ\text{C}$  c) pod ciśnieniem  $2,50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  i w temperaturze normalnej d) w temperaturze  $28,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem normalnym?
4. Pod jakim ciśnieniem znajduje się  $68,0 \text{ g NH}_3$ , jeśli zajmuje on objętość  $82,0 \text{ dm}^3$  w temperaturze  $90,0^\circ\text{C}$ ?

5. Jaką w warunkach normalnych objętość zajmie  $700 \text{ cm}^3$  gazu znajdującego się pod ciśnieniem  $740 \text{ mmHg}$  i temperaturze  $100^\circ\text{C}$ ?
6. W butli stalowej o pojemności  $25,0 \text{ dm}^3$ , w temperaturze  $26,0^\circ\text{C}$ , sprężono pewien gaz do ciśnienia  $2,50 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ . Jaką objętość zajmowałby ten gaz w warunkach normalnych?
7. Obliczyć masę molową gazu i podać, jaki to gaz, jeżeli  $250,0 \text{ cm}^3$  tego gazu w warunkach normalnych waży  $440,0 \text{ mg}$ .
8. Ile cząsteczek  $\text{N}_2$  znajduje się w  $1,50 \text{ dm}^3$  azotu? Obliczenia przeprowadzić dla warunków normalnych.
9. Jaką objętość zajmie pół tony ( $500 \text{ kg}$ ) amoniaku w warunkach normalnych?
10. Znajdujący się w warunkach normalnych gaz ogrzano do temperatury  $600 \text{ K}$ , przy czym jego objętość wzrosła trzykrotnie. Obliczyć ciśnienie końcowe gazu.
11. Do naczynia o objętości  $30,0 \text{ dm}^3$ , zawierającego azot pod ciśnieniem  $1,60 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  w temperaturze  $320 \text{ K}$  wprowadzono  $20,0 \text{ g}$   $\text{N}_2$ . Obliczyć, do jakiej temperatury należy doprowadzić gaz, aby ciśnienie stało się równe ciśnieniu początkowemu.
12. Jaką objętość zajmie mieszanina  $21,0 \text{ g}$  azotu cząsteczkowego i  $14,0 \text{ g}$  tlenku węgla(II) w warunkach normalnych?
13. Oblicz, ile gramów węglanu amonu może powstać w reakcji opisanej poniższym równaniem, jeżeli dysponujemy  $15,0 \text{ dm}^3$   $\text{CO}_2$  o ciśnieniu  $1,20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  w temperaturze  $22,0^\circ\text{C}$ .



14. W zbiorniku o pojemności  $25,00 \text{ dm}^3$  znajduje się azot pod ciśnieniem  $5,000 \text{ atm}$  i temperaturze  $130,0^\circ\text{C}$ . Obliczyć: a) masę azotu    b) liczbę cząsteczek azotu.
15. Obliczyć masę mieszaniny  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$  o objętości  $136,2 \text{ dm}^3$  (warunki normalne), jeżeli stosunek objętościowy  $\text{CO}$  do  $\text{CO}_2$  wynosi  $2 : 1$ .
16. Obliczyć, jaką objętość w warunkach standardowych zajmuje mieszanina zawierająca  $8,00 \text{ g}$   $\text{H}_2$ ,  $12,0 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  i  $3,00 \text{ g}$   $\text{He}$ .
17. Ile moli i jaką masę  $\text{O}_2$  zawiera  $2,00 \text{ dm}^3$  powietrza w warunkach normalnych przy założeniu, że zawartość procentowa (w procentach objętościowych) wynosi  $21,0\%$ ?
18. Ile atomów  $\text{Na}$  i ile  $\text{dm}^3$   $\text{Cl}_2$  (warunki normalne) należy użyć, aby otrzymać  $10,0 \text{ g}$   $\text{NaCl}$ ?
19. Gaz o temperaturze  $400 \text{ K}$  znajdujący się pod ciśnieniem początkowym  $2,00 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  rozprężono izotermicznie tak, że ciśnienie zmniejszyło się do  $25,0\%$  początkowej wartości. Obliczyć początkową objętość gazu, jeżeli po rozprężeniu objętość gazu wynosi  $8,00 \text{ dm}^3$ .
20. W naczyniu o objętości  $27,0 \text{ dm}^3$  pod ciśnieniem  $1,60 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  w temperaturze  $300 \text{ K}$  znajdował się argon, który następnie sprężono izotermicznie do objętości  $12,5 \text{ dm}^3$ . Obliczyć temperaturę, do jakiej należałoby ochłodzić izochorycznie gaz w naczyniu, aby uzyskać ciśnienie początkowe.

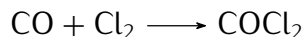
21. W zbiorniku o objętości  $450 \text{ m}^3$  znajdował się azot pod ciśnieniem  $5,67 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , a w drugim zbiorniku o objętości  $200 \text{ m}^3$  znajdował się azot pod ciśnieniem  $8,56 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Azot z obu zbiorników przepompowano do trzeciego, pustego zbiornika o objętości  $350 \text{ m}^3$ . Obliczyć ciśnienie gazu w trzecim zbiorniku przy założeniu, że temperatura procesu jest stała.
22. Butla o objętości  $30,0 \text{ dm}^3$  zawiera  $500 \text{ g N}_2$  i  $500 \text{ g Ar}$  o temperaturze  $298 \text{ K}$ . Z butli przepompowano część gazu do pustego zbiornika o objętości  $80,0 \text{ dm}^3$ , w którym ten gaz w temperaturze  $285 \text{ K}$  znajduje się pod ciśnieniem  $4,52 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Obliczyć, o ile zmniejszyło się ciśnienie gazu w butli po częściowym jego odpompowaniu, jeśli jego temperatura nie uległa zmianie.
23.  $6,00 \text{ g}$  substancji gazowej w temperaturze  $10,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  zajmuje objętość  $2,40 \text{ dm}^3$ . Pod jakim ciśnieniem  $2,00 \text{ g}$  tej substancji w temperaturze  $350 \text{ K}$  zajmie objętość  $200 \text{ cm}^3$ ?
24. W aparacie Kippa umieszczono roztwór odpowiadający  $196 \text{ g}$  czystego kwasu siarkowego(VI) i  $100 \text{ g}$  metalicznego glinu. Wydzielony wodór zbierano w butli zawierającej już  $20,0 \text{ g}$  wodoru pod ciśnieniem  $0,833 \text{ atm}$ . Jakie ciśnienie (w atm) panuje w butli po wyczerpaniu jednego z substratów w aparacie Kippa? Temperatura w butli jest stała.
25.  $22,0 \text{ kg}$  węgla kamiennego zawierającego  $73,0\%$  C spalono do dwutlenku węgla. Obliczyć, jakie będzie ciśnienie otrzymanego gazu w zbiorniku o pojemności  $4,00 \text{ m}^3$  przy temperaturze spalin  $75,0^\circ\text{C}$ .
26. Z  $8,00 \text{ mol HgO}$  w procesie pełnej termolizy otrzymano tlen i wprowadzono go do zbiornika o objętości  $60,0 \text{ dm}^3$ , w którym znajdowało się  $84,0 \text{ g}$  azotu. Obliczyć, jakie jest ciśnienie w zbiorniku przy temperaturze  $273^\circ\text{C}$ .
27. Powietrze zawiera  $0,0500\%$   $\text{CO}_2$  (objętościowo). Obliczyć masę tego gazu zawartą w  $1,00 \text{ m}^3$  powietrza w temperaturze  $27,0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem  $1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .
28.  $100 \text{ cm}^3$  gazu A pod ciśnieniem  $93,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  i  $0,200 \text{ dm}^3$  gazu B pod ciśnieniem  $106,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  w tej samej temperaturze wprowadzono do naczynia o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ . Oblicz ciśnienie otrzymanego roztworu gazowego.
29. Ile trzeba nadtlenu wodoru (w g), aby wytworzyć  $2,00 \text{ dm}^3$  tlenu w temperaturze  $25,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1,00 \text{ atm}$  w reakcji:



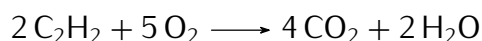
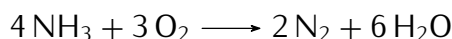
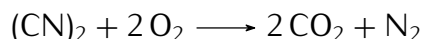
### Prawo stosunków objętościowych Gay-Lussaca

30. Ile cząsteczek chlorowodoru powstanie w reakcji  $5,70 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$  z  $0,300 \text{ mol Cl}_2$  (warunki normalne)?
31. Spalono  $2,00 \text{ dm}^3$  acetylenu. Obliczyć ile  $\text{dm}^3 \text{ CO}_2$  wytworzy się, jeżeli pomiar objętości został dokonany w warunkach normalnych.
32. Jaka jest objętość chloru cząsteczkowego w warunkach normalnych, potrzebnego do przeprowadzenia w chlorowódz: a)  $0,5000 \text{ mol}$     b)  $500 \text{ g}$     c)  $2,00 \text{ dm}^3$  wodoru cząsteczkowego?

33. Ile moli tlenku węgla(II) i ile moli tlenu potrzeba, aby otrzymać  $150 \text{ dm}^3$  tlenku węgla(IV) w warunkach normalnych?
34. W naczyniu zamkniętym znajdowało się  $40,0 \text{ dm}^3$  CO i  $20,0 \text{ dm}^3$   $\text{Cl}_2$ . Obliczyć zmianę ciśnienia w naczyniu po przereagowaniu 50,0% chloru według reakcji:



35. W wyniku spalania  $30,0 \text{ cm}^3$  mieszaniny gazowej składającej się z  $\text{CH}_4$  i  $\text{C}_2\text{H}_4$  w nadmiarze tlenu otrzymano  $45,0 \text{ cm}^3$   $\text{CO}_2$ . Obliczyć skład procentowy objętościowy mieszaniny poddanej spalaniu.
36. Pewną objętość mieszaniny gazowej złożonej z CO i  $\text{C}_2\text{H}_2$  spalono w nadmiarze tlenu. Z gazów po spalaniu całkowicie usunięto parę wodną. W wyniku spalania powstało  $100,0 \text{ cm}^3$   $\text{CO}_2$ , a objętość zmniejszyła się o  $60,0 \text{ cm}^3$ . Obliczyć początkową objętość mieszaniny gazowej.
37. Po spaleniu  $80,0 \text{ cm}^3$  mieszaniny gazowej złożonej z etanu i acetyleny (etynu) w nadmiarze tlenu i po wyrównaniu temperatury stwierdzono, że objętość całkowita zmniejszyła się o  $150,0 \text{ cm}^3$ . Obliczyć zawartość procentową  $\text{C}_2\text{H}_6$  i  $\text{C}_2\text{H}_2$  w mieszaninie, jeżeli para wodna została całkowicie usunięta.
38.  $120,0 \text{ cm}^3$  mieszaniny gazowej złożonej z  $\text{H}_2$ , CO i  $\text{CO}_2$  zmieszano z  $200,0 \text{ cm}^3$   $\text{O}_2$  i spalono. Po wyrównaniu temperatury stwierdzono, że objętość gazów po spaleniu zmniejszyła się o  $90,0 \text{ cm}^3$ , a wyniku absorpcji  $\text{CO}_2$  przez roztwór KOH objętość zmniejszyła się o kolejne  $80,0 \text{ cm}^3$ . Oblicz skład mieszaniny w procentach objętościowych, jeżeli w danych liczbowych po spaleniu uwzględniono całkowite usunięcie pary wodnej.
39.  $100,00 \text{ cm}^3$  mieszaniny gazowej złożonej z  $(\text{CN})_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  spalono kosztem tlenu, będącego w stechiometrycznej ilości w mieszaninie. Po wyrównaniu temperatury stwierdzono, że objętość zmniejszyła się o  $36,75 \text{ cm}^3$  oraz wytworzyło się  $50,00 \text{ cm}^3$   $\text{CO}_2$ . Obliczyć zawartość poszczególnych gazów w mieszaninie, jeżeli para wodna została wykroplona.



## Prawo Daltona

40. W naczyniu znajduje się mieszanina ditlenku węgla i ditlenku siarki. W temperaturze  $450 \text{ K}$  ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  jest równe  $2,400 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , zaś ciśnienie całkowite wynosi  $5,030 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Objętość naczynia jest równa  $30,0 \text{ dm}^3$ . Obliczyć ilość moli ditlenku węgla i ditlenku siarki w mieszaninie.
41. W naczyniu znajduje się  $42,35 \text{ g}$   $\text{C}_2\text{H}_6$  i pewna ilość  $\text{CH}_4$ . Ciśnienie cząstkowe etanu jest równe  $2,200 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , zaś metanu  $1,400 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Objętość naczynia jest równa  $15,00 \text{ dm}^3$ . Obliczyć masę metanu i temperaturę mieszaniny.

42. Mieszanina gazowa zawiera 40,0% (wagowo)  $\text{CO}_2$  i 60,0%  $\text{O}_2$ . Obliczyć, jaką objętość zajmuje 100 kg tej mieszaniny w temperaturze 480 K, jeśli ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  wynosi  $3,450 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .
43. Mieszanina gazów ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) znajdująca się w zbiorniku o objętości  $8,00 \text{ m}^3$  w temperaturze 473 K wywiera ciśnienie  $9,500 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Taka sama ilość azotu, jaka znajdowała się w mieszaninie, w temperaturze 620 K pod ciśnieniem  $1,400 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  zajmuje objętość  $16,00 \text{ m}^3$ . Obliczyć ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny.
44. W zbiorniku o objętości  $50,0 \text{ m}^3$  znajduje się mieszanina  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2$ . Ułamek molowy metanu w mieszaninie jest równy 0,146, a ułamek molowy  $\text{H}_2$  to 0,311. Masa azotu równa jest 416 kg. Obliczyć ciśnienie gazu w zbiorniku w temperaturze 300 K.
45. W temperaturze 960 K w mieszaninie  $\text{N}_2$ , Ar i  $\text{O}_2$  stężenia składników są odpowiednio równe: 5,12, 8,32 i  $4,48 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ . Obliczyć ciśnienia cząstkowe  $\text{N}_2$ , Ar i  $\text{O}_2$  oraz ciśnienie całkowite mieszaniny.
46. 3,50 g tlenku pewnego metalu zużywa do zredukowania  $580 \text{ cm}^3$  wodoru, którą to objętość zmierzono w naczyniu nad wodą w temperaturze  $14,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $2,504 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Prężność pary wodnej w tej temperaturze wynosi  $16,00 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ . Obliczyć procentowy skład wagowy tlenku.

## Gęstość gazów

47. W temperaturze 530 K 70,8 g tlenu cząsteczkowego wywiera ciśnienie  $4,20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Obliczyć stężenie molowe i gęstość tlenu w tych warunkach.
48. Stężenie molowe tlenu cząsteczkowego w temperaturze 300 K jest równe  $5,50 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ . Obliczyć ciśnienie gazu i jego gęstość.
49. Gęstość gazu w warunkach normalnych wynosi  $3,20 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć masę molową oraz gęstość tego gazu względem powietrza. Jaka będzie masa  $900 \text{ cm}^3$  tego gazu w temperaturze 300 K i pod ciśnieniem  $2,05 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ?
50. Obliczyć gęstość względem powietrza następujących gazów (wynik podać z dokładnością do dwóch miejsc dziesiętnych): a)  $\text{CO}_2$  b)  $\text{NH}_3$  c)  $\text{CH}_4$  d)  $\text{Cl}_2$  e)  $\text{COCl}_2$  f)  $\text{SO}_2$  g)  $\text{H}_2\text{S}$  h)  $\text{C}_3\text{H}_8$ .
51. Obliczyć gęstość roztworu gazowego zawierającego 4,00 mol  $\text{H}_2$  i 1,00 mol  $\text{N}_2$  w temperaturze  $17,0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem 101,3 kPa.
52. W butli znajduje się mieszanina azotu i tlenu, których ciśnienia cząstkowe są równe:  $p_{\text{N}_2} = 8,93 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 4,94 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Po dopompowaniu do butli pewnej ilości azotu ciśnienie w butli wzrosło do  $2,15 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ . Obliczyć, jak zmieniła się gęstość gazu w butli, jeśli temperatura gazu pozostała niezmienną.
53. W wyniku spalania 20,0 g żeliwa otrzymano w temperaturze  $50,0^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   $10,0 \text{ cm}^3$  tlenku siarki o składzie wagowym  $\text{S} : \text{O} = 1 : 1$ . Gęstość tego tlenku względem wodoru wynosi 32,0. Obliczyć procentową zawartość siarki w żeliwie.

54. W wyniku spalania 7,0 g stali otrzymano w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $8,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$   $62 \text{ cm}^3$  tlenku węgla, którego gęstość względem wodoru wynosi 22. Obliczyć zawartość procentową węgla w stali.
55. Podczas analizy 4,30 g węgla kamiennego metodą spalania otrzymano  $8,50 \text{ dm}^3$  tlenku węgla oraz  $6,20 \text{ cm}^3$  tlenku siarki. Gęstość tych tlenków względem powietrza wynosi 1,520 i 2,210, a ich objętość zmierzono w temperaturze  $22,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $8,35 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ . Obliczyć zawartość procentową węgla i siarki w próbce.
56. W wyniku redukcji 5,40 g tlenku miedzi węglem otrzymano pewien tlenek węgla o objętości  $900 \text{ cm}^3$  w temperaturze  $32,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1,91 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Gęstość tego tlenku węgla względem powietrza wynosiła 0,967. Obliczyć skład procentowy tlenku miedzi.

### Obliczanie mas molowych na podstawie praw gazowych

57. 125,3 g powietrza pod ciśnieniem  $1,24 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  zajmuje objętość  $20,7 \text{ dm}^3$  w temperaturze 710 K. Obliczyć masę molową tego gazu.
58. Oblicz masę molową gazu, którego gęstość w temperaturze  $20,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $9,80 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  wynosi  $3,00 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ .
59. W temperaturze 320 K i pod ciśnieniem  $1,280 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $350 \text{ cm}^3$  gazu ma masę równą 0,893 g. Obliczyć masę molową gazu.
60. Gęstość bezwzględna pewnego gazu wynosi  $2,50 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$  w temperaturze  $17,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1,04 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Obliczyć masę molową tego gazu.
61. 0,240 g metalu dwuwartościowego rozтворzono w kwasie, przy czym otrzymano  $0,600 \text{ dm}^3$  wodoru zebranego nad wodą w temperaturze  $27,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $4,46 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ . Prężność pary wodnej w tej temperaturze wynosi  $3,56 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ . Obliczyć masę molową metalu.
62. Para wytworzona w aparacie Meyera z 0,0860 g acetonu wyparła  $37,5 \text{ cm}^3$  powietrza zebranego nad wodą w temperaturze  $23,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem 750,0 mmHg. Obliczyć masę molową acetonu wiedząc, że prężność nasyconej pary wodnej w temperaturze  $23,0^{\circ}\text{C}$  wynosi 21,0 mmHg.

### Równanie stanu gazu rzeczywistego (równanie van der Waalsa)

63. Porównać objętość 20,00 g HCl w temperaturze  $100,0^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem 5,0665 MPa, przewidywaną przez równanie Clapeyrona oraz van der Waalsa.
64. 84,00 g azotu zajmuje objętość  $211,0 \text{ cm}^3$  w temperaturze  $0,00^{\circ}\text{C}$ . Obliczyć ciśnienie tego gazu stosując: a) równanie stanu gazu doskonałego b) równanie van der Waalsa. Wartość ciśnienia otrzymana doświadczalnie wynosi ok.  $4,050 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ .
65. W naczyniu o objętości  $1,000 \text{ dm}^3$  umieszczono 5,000 mol azotu w temperaturze 250,0 K. Jakiego ciśnienia należałoby oczekiwać: a) na podstawie równania Clapeyrona b) na podstawie równania van der Waalsa?



66. Cząsteczka  $\text{H}_2$  i atom He mają jednakową liczbę elektronów. Na podstawie parametrów równania van der Waalsa dla  $\text{H}_2$  i He określ jak się ma średni promień cząsteczki wodoru do promienia atomu helu ( $r_{\text{H}_2} < r_{\text{He}}$ , czy  $r_{\text{H}_2} > r_{\text{He}}$ ).

## 2.9 Odpowiedzi

We wszystkich odpowiedziach przyjęto:  $R = 8,3145 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}}$ ,  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T^\ominus = 273,15 \text{ K}$ ,  $V^\ominus = 22,711 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$ . Użyto mas atomowych z największą dostępną dokładnością. Wyniki zostały zaokrąglone do liczby cyfr znaczących zgodnie z danymi w poszczególnych zadaniach.

- |  |  |
|--|--|
| 1. 17,1 mol  | 22. $1,25 \cdot 10^6 \text{ Pa}$   |
| 2. 33,5 g  | 23. $1,00 \cdot 10^6 \text{ Pa}$   |
| 3. a) $258 \text{ dm}^3$ b) $14,3 \text{ dm}^3$ c) $103 \text{ dm}^3$<br>d) $284 \text{ dm}^3$ | 24. 1,00 atm   |
| 4. $1,47 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  | 25. $9,68 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   |
| 5. $505 \text{ cm}^3$  | 26. $5,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   |
| 6. $5,70 \text{ m}^3$  | 27. 0,882 g  |
| 7. $39,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ; Ar  | 28. $1,23 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   |
| 8. $3,98 \cdot 10^{22}$  | 29. 5,56 g   |
| 9. $666 \text{ m}^3$   | 30. $3,02 \cdot 10^{23}$   |
| 10. $7,32 \cdot 10^4 \text{ Pa}$   | 31. $4,00 \text{ dm}^3$  |
| 11. 229 K  | 32. a) $11,36 \text{ dm}^3$ b) $5,63 \cdot 10^3 \text{ dm}^3$<br>c) $2,00 \text{ dm}^3$  |
| 12. $28,4 \text{ dm}^3$  | 33. 6,61 mol; 3,30 mol   |
| 13. 70,5 g   | 34. $p_2 = \frac{5}{6} p_1$  |
| 14. a) 105,8 g    b) $2,276 \cdot 10^{24}$   | 35. 50,0 % $\text{CH}_4$ ; 50,0 % $\text{C}_2\text{H}_4$   |
| 15. 200,0 g  | 36. $80,0 \text{ cm}^3$  |
| 16. $113 \text{ dm}^3$   | 37. 37,5 % $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 62,5 % $\text{C}_2\text{H}_2$  |
| 17. $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ; 0,592 g   | 38. 33,3 % $\text{H}_2$ ; 50,0 % $\text{CO}$ ; 66,7 % $\text{CO}_2$  |
| 18. $1,03 \cdot 10^{23}$ ; $1,94 \text{ dm}^3$   | 39. $8,47 \text{ cm}^3$ (%) $(\text{CN})_2$ ; $9,56 \text{ cm}^3$ (%) $\text{NH}_3$ ;<br>$16,53 \text{ cm}^3$ (%) $\text{C}_2\text{H}_2$ ; $65,44 \text{ cm}^3$ (%) $\text{O}_2$ |
| 19. $2,00 \text{ dm}^3$  | 40. 1,92 mol $\text{CO}_2$ ; 2,11 mol $\text{SO}_2$  |
| 20. 139 K  | 41. 14,38 g; 281,8 K   |
| 21. $1,22 \cdot 10^6 \text{ Pa}$   | 42. $10,5 \text{ m}^3$   |

43.  $2,14 \cdot 10^5 \text{ Pa N}_2$ ;  $7,36 \cdot 10^5 \text{ Pa CO}_2$
44.  $1,36 \cdot 10^6 \text{ Pa}$
45.  $4,09 \cdot 10^4 \text{ Pa N}_2$ ;  $6,64 \cdot 10^4 \text{ Pa Ar}$ ;  
 $3,58 \cdot 10^4 \text{ Pa O}_2$ ;  $1,43 \cdot 10^5 \text{ Pa (suma)}$
46. 72,4 % M; 27,6 % O
47.  $95,3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ;  $3,05 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
48.  $1,37 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ;  $0,176 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
49.  $72,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ; 2,51; 5,38 g
50. a) 1,52    b) 0,59    c) 0,55    d) 2,45  
 e) 3,41    f) 2,21    g) 1,18    h) 1,52
51.  $303 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
52.  $d_2 = 1,52d_1$
53. 0,0776 %
54. 0,35 %
55. 80,8 % C; 0,157 % S
56. 20,1 % O; 79,7 % Cu
57.  $28,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
58.  $74,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
59.  $53,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
60.  $58,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
61.  $24,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ; Mg
62.  $58,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
63.  $p_C = 3,359 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ ;  
 $p_{\text{vdW}} = 2,875 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$
64. a)  $3,227 \cdot 10^7 \text{ Pa}$     b)  $4,207 \cdot 10^7 \text{ Pa}$
65. a)  $10,39 \cdot 10^6 \text{ Pa}$     b)  $9,390 \cdot 10^6 \text{ Pa}$
66.  $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{b}{N_A}$ ;  $r_{\text{He}} = 2,113 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ;  
 $r_{\text{H}_2} = 2,193 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ;  $r_{\text{H}_2} > r_{\text{He}}$

# Rozdział 3

## Stechiometria wzorów chemicznych i mieszanin

*Agnieszka Pladzyk*

### Spis treści

---

3.1	Podstawowe prawa stechiometrii . . . . .	78
3.1.1	Prawo zachowania masy . . . . .	78
3.1.2	Prawo stosunków stałych . . . . .	78
3.1.3	Prawo stosunków wielokrotnych . . . . .	78
3.2	Wyznaczanie składu wagowego związku na podstawie wzoru chemicznego . .	79
3.3	Wyznaczanie wzoru chemicznego ze znajomości składu wagowego związku . .	83
3.4	Wyprowadzanie wzorów rzeczywistych związków chemicznych . . . . .	87
3.5	Stechiometria mieszanin . . . . .	89
3.6	Zadania . . . . .	93
3.7	Odpowiedzi . . . . .	98

---

## 3.1 Podstawowe prawa stechiometrii

W chemii dokonuje się szeregu obliczeń, w tym opartych o prawa chemiczne, wzory sumaryczne oraz zbilansowane równania reakcji chemicznych, zarówno dla czystych substancji (związków chemicznych), jak i ich mieszanin. Obliczenia tych typów nazywamy obliczeniami stechiometrycznymi, a cały dział tych obliczeń – stechiometrią (gr. *stoicheion* – ‘pierwiastek’, *metron* – ‘mierzyć’).

Prawa chemiczne oraz prawa gazowe, wykorzystywane w stechiometrii, to jedne z pierwszych praw chemicznych. Zostały odkryte w XVIII i pierwszej połowie XIX wieku. Po sformułowaniu nowoczesnej atomistycznej teorii budowy materii przez Daltona, większość z nich stała się na gruncie tej teorii oczywista. Podobnie zresztą stało się z cząstkowymi prawami gazowymi odkrytymi w tym samym okresie, które po sformułowaniu prawa stanu gazu doskonałego przez Clapeyrona też stały się oczywiste.

Bardzo często prawa chemiczne wykorzystujemy w obliczeniach stechiometrycznych bez ich wyraźnego artykułowania, jak gdyby „na skróty”. Jednak to, co jest oczywiste, choćby dla trochę bardziej doświadczonego w obliczeniach stechiometrycznych ucznia, czy studenta, może być trudne do zrozumienia i przyswojenia na początku tej drogi. Dlatego też warto, choćby skrótowo, przedstawić te prawa na początku działu zajmującego się stechiometrią.

### 3.1.1 Prawo zachowania masy

Prawo to sformułowali M. W. Łomonosow (1744 rok) i nieco później A. L. Lavoisier (1785 rok). Prawo zachowania masy stwierdza, że masa substratów w reakcji chemicznej równa jest masie jej produktów (czyli masa substancji biorących udział w reakcji chemicznej nie zmienia się).

Z prawem zachowania masy wiąże się konieczność bilansowania równań reakcji chemicznych, czyli dobierania współczynników stechiometrycznych w taki sposób, aby liczba (ilość moli) atomów danego pierwiastka po obu stronach równania była taka sama.

### 3.1.2 Prawo stosunków stałych

Jest to fundamentalne prawo chemiczne, które zauważył i sformułował J. L. Proust w 1799 roku. Prawo stosunków stałych mówi o tym, że każdy związek chemiczny niezależnie od jego pochodzenia, albo metody otrzymywania, posiada stały i charakterystyczny skład jakościowy i ilościowy.

Samo prawo możemy najprościej pokazać na przykładzie cząsteczki wody, która niezależnie gdzie występuje ma zawsze stały skład, a więc składa się z wodoru i tlenu w stosunku wagowym 1 : 8. Warto dodać, że po odkryciu izotopów na początku XX wieku oraz przemian promieniotwórczych można się doszukać szczególnych przypadków, w których to prawo nie jest spełnione idealnie, ale wyjątki zawsze potwierdzają dobrą regułę.

### 3.1.3 Prawo stosunków wielokrotnych

Prawo zostało odkryte przez J. Daltona w 1804 roku. Prawo to stwierdza, że jeżeli dwa pierwiastki tworzą ze sobą więcej niż jeden związek chemiczny, to masy jednego pierwiastka przypadające na taką samą masę drugiego pierwiastka mają się do siebie jak niewielkie liczby całkowite.

Wyjaśnijmy to na przykładzie tlenków węgla. Węgiel i tlen tworzą dwa tlenki: CO i CO<sub>2</sub>. W tych tlenkach na 12 g węgla przypada odpowiednio 16 i 32 g tlenu. Wzajemny stosunek mas tlenu związanego z jednakową ilością węgla wynosi odpowiednio: 1 i 2.

Prawa gazowe wykorzystywane w obliczeniach stechiometrycznych zostały omówione w rozdziale 2.

## 3.2 Wyznaczanie składu wagowego związku na podstawie wzoru chemicznego

Wzór chemiczny jest sposobem zapisu w chemii podającym zarówno ilościowy, jak i jakościowy skład związku chemicznego, czyli określającym liczbę i rodzaj atomów pierwiastków budujących dany związek chemiczny. Do celów obliczeń stechiometrycznych wzory chemiczne dzielimy na dwie grupy:

- Wzory empiryczne wyrażające proporcje ilościowe atomów przez najmniejsze liczby całkowite, np.: KCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, HgNO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- Wzory rzeczywiste, które wyrażają rzeczywisty skład cząsteczek związków o budowie kowalencyjnej, np.: Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (HCOOH), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (wzór często zapisywany w formie (COOH)<sub>2</sub> lub C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (lub C<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

Obliczenia w tym rozdziale można prowadzić na podstawie obu powyższych typów wzorów chemicznych.

Na podstawie wzoru chemicznego możemy ustalić wzajemne proporcje wagowe pierwiastków tworzących dany związek, wyrażane najczęściej przez udział masowy (nazywany również udziałem wagowym) składnika (pierwiastka) danego związku chemicznego lub przez skład procentowy masowy (wagowy) %*i*, który jest po prostu udziałem masowym  $w_{m,i}$  danego składnika pomnożonym przez 100. Aby odróżnić wszystkie wersje jednostek opartych o udziały masowe, nadaje się im (za wyjątkiem udziału masowego) bezwymiarowe jednostki, np.: procenty %, ppm, czy ppb.

$$\%i = w_{m,i} \cdot 100 \% = \frac{m_i}{m} \cdot 100 \%$$

gdzie:  $m_i$  – masa składnika *i*,  $m$  – masa próbki.

Udział masowy jest więc liczbą gramów (lub innych jednostek masy) składnika w 1 g (jednostce masy) substancji, a procent masowy liczbą gramów (jednostek masy) składnika w 100 g (jednostkach masy) substancji. Będzie to można praktycznie wykorzystać w obliczeniach wykonując „w locie” (czyli przekształcając w pamięci) procenty masowe na udziały masowe lub odwrotnie.

Korzystając z tego ogólnego wzoru, możemy wyprowadzić wzory do obliczeń zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków np. w związku o wzorze A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>:

$$\%A = \frac{x \cdot M_A}{M_{A_x B_y}} \cdot 100 \%$$

$$\%B = \frac{y \cdot M_B}{M_{A_x B_y}} \cdot 100 \%$$

gdzie:  $M_{A_x B_y}$  – masa molowa związku A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>,  $M_A$ ,  $M_B$  – masy molowe pierwiastków A i B, *x*, *y* – liczby atomów poszczególnych pierwiastków we wzorze związku.

**Przykład 3.1: Wyznaczanie procentowej zawartości pierwiastków na podstawie wzoru chemicznego.**

Obliczyć zawartość procentową pierwiastków w wodorosiarczanie(VI) wapnia.

**Plan:** Przeliczamy liczby moli atomów na masy moli atomów, a następnie odnosząc obliczone masy do masy molowej związku przeliczamy je na zawartość procentową.

**Rozwiązanie:** Wzór wodorosiarczanie(VI) wapnia  $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$  mówi nam o tym, że w skład tej soli wchodzi wapń, wodór, siarka i tlen. Ze wzoru wynika również, że na 1 mol związku przypada 1 mol atomów wapnia, 2 mol atomów wodoru, 8 mol atomów tlenu oraz 2 mol atomów siarki, czyli wzór tego związku do obliczeń stechiometrycznych moglibyśmy zapisać jako  $\text{CaH}_2\text{O}_8\text{S}_2$  (we wzorze czysto sumarycznym związku nieorganicznego zapisujemy pierwiastki w kolejności alfabetycznej).

W oparciu o masy atomowe poszczególnych pierwiastków:

$$M_{\text{Ca}} = 40,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{H}} = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{S}} = 32,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{O}} = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

możemy obliczyć masę molową soli:

$$M_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2} = 40,08 + 2 \cdot 1,01 + 2 \cdot 32,06 + 8 \cdot 16,00 = 234,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Znając masę molową soli oraz udziały masowe poszczególnych pierwiastków możemy wyliczyć skład procentowy:

$$\begin{aligned} \% \text{Ca} &= \frac{40,08}{234,22} \cdot 100 \% = 17,11 \% & \% \text{H} &= \frac{2 \cdot 1,01}{234,22} \cdot 100 \% = 0,86 \% \\ \% \text{S} &= \frac{2 \cdot 32,06}{234,22} \cdot 100 \% = 27,38 \% & \% \text{O} &= \frac{8 \cdot 16,00}{234,22} \cdot 100 \% = 54,65 \% \end{aligned}$$

**Odpowiedź:** Zawartości poszczególnych pierwiastków w wodorosiarczanie(VI) wapnia wynoszą: 17,11 % Ca, 27,38 % S, 0,86 % H i 54,65 % O.

Oprócz procentowej zawartości pierwiastków w związku chemicznym możemy również wyliczać procentową zawartość grup pierwiastków w tym związku. Szczególnie często będzie dotyczyło to hydratów różnych związków. Będzie to również szeroko wykorzystywane w następnych rozdziałach.

**Przykład 3.2: Wyznaczanie procentowej zawartości grup atomów w cząsteczce związku chemicznego.**

Obliczyć procentową zawartość tritlenku siarki w kwasie siarkowym(VI).

**Plan:** Obliczamy masę grupy atomów (S + 3O) w kwasie siarkowym(VI), a następnie przeliczamy ją na procentową zawartość.

**Rozwiązanie:** Z punktu widzenia stechiometrii wzór kwasu siarkowego(VI) można przedstawić również w innych równoważnych postaciach, np.:  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  albo  $\text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{O}_2$ . Z pierwszego z tych wzorów wynika, że cząsteczka kwasu siarkowego składa się formalnie z 1 cząsteczki  $\text{SO}_3$  i 1 cząsteczki wody.

W oparciu o masy molowe pierwiastków obliczamy masy cząsteczkowe  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{SO}_3$ :

$$M_{\text{H}} = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{S}} = 32,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{O}} = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1,01 + 32,06 + 4 \cdot 16,00 = 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{SO}_3} = 32,06 + 3 \cdot 16,00 = 80,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Następnie możemy obliczyć procentową zawartość  $\text{SO}_3$ :

$$\% \text{SO}_3 = \frac{80,06}{98,08} \cdot 100 \% = 81,63 \%$$

**Odpowiedź:** W kwasie siarkowym(VI) znajduje się 81,63% tritlenku siarki.

**Przykład 3.3: Wyznaczanie procentowej zawartości grup atomów w hydracie związku chemicznego.**

Jeden z hydratów siarczanu(VI) miedzi(II) ma wzór  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Obliczyć zawartość procentową bezwodnego  $\text{CuSO}_4$  i wody w tym hydracie.

**Plan:** Podobnie jak w poprzednim przykładzie, obliczamy masę pięciu moli cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  i przeliczamy na procentową zawartość w  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

**Rozwiązanie:**

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{H}} = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{S}} = 32,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{O}} = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} = 63,55 + 32,06 + 4 \cdot 16,00 + 5(2 \cdot 1,01 + 16,00) = 249,71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{CuSO}_4} = 63,55 + 32,06 + 4 \cdot 16,00 = 159,61 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1,01 + 16,00 = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\% \text{CuSO}_4 = \frac{159,61}{249,71} \cdot 100 \% = 63,92 \%$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{5 \cdot 18,02}{249,71} \cdot 100 \% = 36,08 \%$$

Oczywiście, w przypadku obliczania obecności dwóch składników w czystej substancji można policzyć zawartość drugiego składnika jako dopełnienie do 100%:

$$\% \text{H}_2\text{O} = 100,00 - 63,92 = 36,08 \%$$

**Odpowiedź:** W  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  znajduje się 63,92%  $\text{CuSO}_4$  oraz 36,08%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Analogiczne obliczenia możemy prowadzić również dla próbek zanieczyszczonych, pod warunkiem, że zanieczyszczenie nie zawiera tego składnika, (pierwiastka lub związku) dla którego obliczamy zawartość procentową.

**Przykład 3.4: Obliczanie procentowej zawartości pierwiastka (lub pierwiastków) w zanieczyszczonej próbce.**

Obliczyć zawartość procentową siarki w złożu, które zawiera 80,0% chalkopiryty  $\text{CuFeS}_2$ .

**Plan:** Obliczamy procentową zawartość siarki w czystym chalkopirycie, a następnie obniżamy ją do 80,0%.

**Rozwiązanie:** Na podstawie mas molowych pierwiastków obliczamy masę molową  $\text{CuFeS}_2$ :

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{Fe}} = 55,84 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{S}} = 32,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{CuFeS}_2} = 63,55 + 55,84 + 2 \cdot 32,06 = 183,51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Następnie obliczamy procentową zawartość siarki w czystym chalkopirycie, po czym mnożymy uzyskany wynik przez współczynnik skali  $\frac{80,0}{100} = 0,800$  zmniejszający zawartość chalkopiryty, a tym samym i siarki w złożu do 80,0% (współczynnik skali jest w tym przypadku udziałem masowym czystego związku w próbce):

$$\%S = \frac{0,800 \cdot 2 \cdot 32,06}{183,51} \cdot 100 \% = 28,0 \%$$

**Odpowiedź:** Zawartość siarki w 80,0% chalkopirycie wynosi 28,0%.

Znając procentową zawartość danego składnika (pierwiastka) w związku chemicznym można policzyć zawartość tego składnika w masie innej niż 100 g.

**Przykład 3.5: Obliczanie masowej zawartości pierwiastka (lub pierwiastków) w związku chemicznym.**

Ile gramów kobaltu zawiera 1000 g czystego węglanu kobaltu(II)?

**Plan:** Wyznaczamy masę kobaltu w jednostce stechiometrycznej, a następnie przeliczamy (skalujemy) tę masę do masy próbki lub obliczamy procentową zawartość kobaltu w jego związku, a następnie wyliczamy mnożnik wynikający z liczby 100 gramowych porcji zawartych w masie próbki.

**Rozwiązanie 1:** Obliczamy masę cząsteczkową  $\text{CoCO}_3$ :

$$M_{\text{CoCO}_3} = 58,93 + 12,01 + 3 \cdot 16,00 = 118,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

a następnie udział wagowy kobaltu w masie cząsteczkowej:

$$w_{\text{Co}} = \frac{58,93}{118,94} = 0,49546$$

Udział masowy jest to zawartość kobaltu w 1 g próbki, wobec tego masę kobaltu obliczamy mnożąc udział wagowy kobaltu przez masę próbki.

$$m_{\text{Co}} = 0,49546 \cdot 1000 = 495,5 \text{ g}$$



**Rozwiązanie 2:** Identycznie, jak w poprzednim przykładzie obliczamy procentową zawartość kobaltu w jego związku, a następnie wyliczamy mnożnik wynikający z liczby 100 g porcji zawartych w masie próbki, czyli  $\frac{1000}{100} = 10,0$ .

$$\%Co = \frac{58,93}{118,94} \cdot 100\% = 49,546\%$$

$$m_{Co} = 49,546 \cdot 10 = 495,5 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** W 1000 g  $CoCO_3$  znajduje się 495,5 g kobaltu.

**Przykład 3.6: Obliczanie masowej zawartości pierwiastka (lub pierwiastków) w zanieczyszczonej próbce.**

Obliczyć masę azotu w 350 g saletry amonowej, która zawiera 95,2 % wagowe  $NH_4NO_3$ .

**Plan:** Jest to połączenie idei dwóch poprzednich zadań. Z jednej strony próbka nie jest zupełnie czysta (zawiera tylko 95,2 % związku, a zanieczyszczenia nie zawierają azotu), z drugiej strony masa próbki jest inna od 100 g – trzeba więc policzyć drugi współczynnik skali. Współczynniki skali zawsze mnoży się bez względu na ich liczbę.

**Rozwiązanie:**

$$M_N = 14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_H = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_O = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{NH_4NO_3} = 2 \cdot 14,01 + 4 \cdot 1,01 + 3 \cdot 16,00 = 80,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_N = \frac{0,952 \cdot 3,50 \cdot 28,02}{80,06} = 116,62 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** W 350 g 95,2 % saletry amonowej znajduje się 117 g azotu.

### 3.3 Wyznaczanie wzoru chemicznego ze znajomości składu wagowego związku

Na podstawie obliczeń z wykorzystaniem składu masowego (wagowego) związku (najczęściej procentowej zawartości składników w tym związku) możemy w ogólnym przypadku wyznaczyć wzór empiryczny tego związku, a nie wzór rzeczywisty. Wynika to z nieodwracalności prawa stałości składu. Związek chemiczny, który zawiera np.: 85,7 % węgla i 14,3 % wodoru posiada wzór empiryczny  $CH_2$ , który nie odpowiada żadnemu trwałemu związkowi chemicznemu. Ten wzór empiryczny obejmuje wiele związków. Może być zarówno etenem  $C_2H_4$ , propenem  $C_3H_6$ , cyklopropanem  $C_3H_6$ , czy butenem  $C_4H_8$  (wymieniając tylko kilka pierwszych możliwości). Bez dodatkowych informacji nie jesteśmy w stanie określić, który wzór sumaryczny z wielu możliwych jest prawdziwy, czyli rzeczywisty. Dlatego też w celu możliwości obliczenia wzoru rzeczywistego podaje się dodatkowo masę cząsteczkową związku, bądź takie dane dodatkowe, które pozwalają ją obliczyć. W przypadku niektórych związków organicznych należących do szeregu homologicznego związków nasyconych poprawnie obliczony wzór empiryczny jest również wzorem rzeczywistym (np.:  $C_2H_6O$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_5H_{12}O$ ).

Wzór uproszczony (empiryczny) związku chemicznego oblicza się, dzieląc procentowe zawartości pierwiastków wchodzących w skład związku przez ich masy molowe otrzymując stosunki moli atomów występujących w danym związku, zazwyczaj w postaci liczb rzeczywistych (opuszczając mole uzyskujemy liczby atomów, przy czym nie musimy wykonywać żadnych obliczeń, gdyż stosunki liczb moli i stosunki liczb atomów są takie same). Ponieważ atomy są niepodzielne, należy podać obliczone ilości atomów w liczbach całkowitych. W tym celu wartości ułamkowe dzieli się przez najmniejszą wartość występującą w danym stosunku (czyli sprowadza się jedną z tych liczb do jedności). Jeśli nie uzyska się w ten sposób wszystkich liczb całkowitych, to próbujemy je uzyskać mnożąc uzyskane stosunki atomów przez kolejne liczby całkowite rozpoczynając od 2, aż do skutku.

W czasie tego działania należy jednak brać pod uwagę fakt, że zawartości procentowe pierwiastków są obarczone pewnym błędem (od kilku setnych do około 1%). Należy również pamiętać o tym, że zawartość tlenu w związku nie bywa zazwyczaj mierzona, a jest wyliczana jako dopełnienie do 100% i może posiadać skumulowany błąd nawet kilkakrotnie większy niż oznaczone wartości dla pozostałych pierwiastków (w zbiorach zadań zawartości procentowe pierwiastków są zazwyczaj wyidealizowane, co przy prawidłowym postępowaniu nie stwarza problemów z zaokrągleniem stosunków atomów do liczb całkowitych). Tylko w nielicznych przypadkach otrzymany wzór empiryczny będzie jednocześnie wzorem rzeczywistym:

- wtedy, kiedy we wzorze rzeczywistym występuje 1 atom danego pierwiastka, np. w  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  występuje jeden atom siarki
- w przypadku części związków organicznych należących do szeregów homologicznych związków nasyconych, np.  $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$

Na podstawie wyznaczonego wzoru rzeczywistego nie jesteśmy jednak w stanie rozstrzygnąć problemu ewentualnej izomerii, np. związek o wzorze  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  może posiadać dwa wzory strukturalne:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  lub (ten bardziej znany)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

### Przykład 3.7: Obliczanie wzoru empirycznego na podstawie procentowej zawartości pierwiastków.

Podać najprostszy wzór chemiczny związku o następującym składzie procentowym: 44,87% potasu, 18,40% siarki i 36,73% tlenu.

**Plan:** Przeliczamy procentową zawartość pierwiastków na mole atomów pierwiastków, a następnie skalujemy otrzymane liczby moli atomów do liczb całkowitych.

**Rozwiązanie:** Masy molowe pierwiastków, które wchodzi w skład związku  $\text{K}_x\text{S}_y\text{O}_z$  są następujące:  $M_{\text{K}} = 39,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{S}} = 32,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{O}} = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . 100 g tego związku zawiera:

$$m_{\text{K}} = 44,87 \text{ g} \quad n_{\text{K}} = \frac{44,87}{39,09} = 1,148 \text{ mol}$$

$$m_{\text{S}} = 18,40 \text{ g} \quad n_{\text{S}} = \frac{18,40}{32,06} = 0,573 \text{ mol}$$

$$m_{\text{O}} = 36,73 \text{ g} \quad n_{\text{O}} = \frac{36,73}{16,00} = 2,295 \text{ mol}$$

Otrzymane liczby ułamkowe podają nam stosunki atomowe pierwiastków wchodzących w skład związku:  $K_{1,148}S_{0,573}O_{2,295}$ . Otrzymane wartości ułamkowe należy teraz podzielić przez najmniejszą liczbę występującą w tym stosunku, czyli w naszym przypadku 0,573. Otrzymane liczby zaokrąglamy do najbliższych liczb całkowitych, jeśli tylko nieznacznie różnią się od nich:

$$x : y : z = \frac{1,148}{0,573} : \frac{0,573}{0,573} : \frac{2,295}{0,573} = 2,003 : 1,000 : 4,005 \approx 2 : 1 : 4$$

**Odpowiedź:** Najprostszy wzór chemiczny tego związku ma postać:  $K_2SO_4$ .

### Przykład 3.8: Wyznaczanie wzoru tlenkowego na podstawie procentowej zawartości tlenków w mineralu.

Wyznaczyć wzór minerału, którego skład wagowy to: 12,96 %  $Na_2O$ , 11,72 %  $CaO$ , 75,32 %  $SiO_2$ .

**Plan:** Przeliczamy procentowe zawartości tlenków w mineralu na liczby moli, a następnie sprowadzamy je do najmniejszych liczb całkowitych.

**Rozwiązanie:** Wzór minerału można zapisać jako  $x Na_2O \cdot y CaO \cdot z SiO_2$ . Masy molowe pierwiastków:

$$M_{Na} = 22,99 \frac{g}{mol} \quad M_{Ca} = 40,08 \frac{g}{mol} \quad M_{Si} = 28,09 \frac{g}{mol} \quad M_O = 16,00 \frac{g}{mol}$$

Masy molowe tlenków:

$$M_{Na_2O} = 61,98 \frac{g}{mol} \quad M_{CaO} = 56,08 \frac{g}{mol} \quad M_{SiO_2} = 60,09 \frac{g}{mol}$$

Ilości poszczególnych tlenków w 100 g minerału wynoszą:

$$m_{Na_2O} = 12,96 g \quad n_{Na_2O} = \frac{12,96}{61,98} = 0,2091 mol$$

$$m_{CaO} = 11,72 g \quad n_{CaO} = \frac{11,72}{56,08} = 0,2090 mol$$

$$m_{SiO_2} = 75,32 g \quad n_{SiO_2} = \frac{75,32}{60,09} = 1,253 mol$$

Stąd:

$$x : y : z = 0,2091 : 0,2090 : 1,253 \approx 1 : 1 : 6$$

**Odpowiedź:** Wzór minerału przedstawia się następująco:  $Na_2O \cdot CaO \cdot 6 SiO_2$ .

### Przykład 3.9: Wyznaczanie wzoru uproszczonego związku organicznego na podstawie analizy spaleniwowej.

Podczas spalania 1,280 g pewnej substancji organicznej, zawierającej węgiel, wodór i tlen otrzymano 1,760 g  $CO_2$  i 1,440 g  $H_2O$ . Wyprowadzić uproszczony wzór tej substancji.

**Plan:** Przeliczamy otrzymane masy  $CO_2$  i  $H_2O$  na masy węgla i wodoru. Jeśli suma tych

mas nie równa się masie próbki przyjmujemy, że pozostałą część próbki stanowi tlen. Dalsza część zadania polega na znalezieniu liczby moli odpowiadających zawartości poszczególnych pierwiastków i sprowadzeniu ich do najmniejszych liczb całkowitych.

**Rozwiązanie:** Obliczamy masę węgla, wodoru i tlenu w badanej próbce. Węgiel wchodzi w skład ditlenku węgla, zaś wodór w skład wody. Masa tlenu równa jest różnicy masy próbki i węgla z wodorem.

Masy molowe pierwiastków:

$$M_C = 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_H = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_O = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Masy molowe produktów spalania:

$$M_{\text{CO}_2} = 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Obliczamy masy węgla i wodoru w spalonej próbce:

$$m_C = \frac{1,76 \cdot 12,01}{44,01} = 0,480 \text{ g}$$

$$m_H = \frac{1,44 \cdot 2 \cdot 1,01}{18,02} = 0,161 \text{ g}$$

Zatem masa tlenu będzie wynosić:

$$m_O = 1,280 - (0,480 + 0,161) = 0,639 \text{ g}$$

Poszukiwany wzór związku zapiszmy w postaci  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ . Współczynniki z tego wzoru są równe liczbie moli poszczególnych pierwiastków. Liczby moli atomów możemy obliczyć z obliczonych mas pierwiastków, bądź w przypadku  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  bezpośrednio z mas tych związków (w ten sposób minimalizujemy błędy zaokrągleń):

$$n_C = \frac{0,480}{12,01} = 0,040 \text{ mol} \quad \text{lub} \quad n_C = \frac{1,760}{44,01} = 0,040 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{0,161}{1,01} = 0,159 \text{ mol} \quad \text{lub} \quad n_H = \frac{1,440 \cdot 2}{18,02} = 0,160 \text{ mol}$$

$$n_O = \frac{0,639}{16,00} = 0,039 \text{ mol}$$

Ilości moli atomów węgla i tlenu są bardzo do siebie zbliżone, ale pamiętając o ew. większym błędzie przy wyznaczeniu masy tlenu, lepiej jest podzielić wszystkie liczby przez liczbę moli atomów węgla:

$$x : y : z = 0,040 : 0,160 : 0,039 \approx 1 : 4 : 1$$

**Odpowiedź:** Uproszczony wzór badanego związku ma postać  $\text{CH}_4\text{O}$  (odpowiada on tylko jednemu związkowi chemicznemu – metanolowi  $\text{CH}_3\text{OH}$ , czyli jest jednocześnie wzorem rzeczywistym).

### 3.4 Wyprowadzanie wzorów rzeczywistych związków chemicznych

Przy wyprowadzaniu rzeczywistych, czyli cząsteczkowych wzorów poza składem danego związku należy jeszcze znać jego masę cząsteczkową. W obliczeniach postępujemy podobnie, jak przy wyznaczaniu wzoru empirycznego. Po jego wyznaczeniu wyliczamy masę „cząsteczkową” wzoru empirycznego, a następnie sprawdzamy, ile razy trzeba pomnożyć tę masę, by otrzymać rzeczywistą masę cząsteczkową. Należy przy tym pamiętać, że wiele metod daje masy cząsteczkowe obarczone nawet kilkuprocentowym błędem, a więc otrzymany mnożnik zaokrąglamy do najbliższej liczby całkowitej.

Zamiast przybliżonej lub dokładnej masy cząsteczkowej w zadaniach mogą wystąpić dane, pozwalające ją wyznaczyć. Zazwyczaj w zadaniach korzysta się z danych ebuliometrycznych lub kriometrycznych albo z praw gazowych. Do celów wyznaczenia przybliżonej masy cząsteczkowej z praw gazowych zupełnie wystarcza użycie równania stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona).

**Przykład 3.10: Wyznaczanie wzoru rzeczywistego na podstawie składu procentowego i masy cząsteczkowej związku.**

Pewien węglowodór zawiera 85,72 % wag. węgla i 14,28 % wag. wodoru. Wyprowadzić rzeczywisty wzór tego węglowodoru oraz określić jego dokładną masę cząsteczkową, jeżeli jego przybliżona masa cząsteczkowa wynosi  $84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

**Plan:** Najpierw musimy wyprowadzić wzór uproszczony  $\text{C}_x\text{H}_y$  identycznie, jak w poprzednich przykładach, a następnie korzystając z przybliżonej masy cząsteczkowej obliczamy wzór rzeczywisty.

**Rozwiązanie:** Na podstawie procentowej zawartości pierwiastków w badanym związku i ich mas molowych ( $M_{\text{C}} = 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{H}} = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) wyliczamy liczby moli atomów:

$$n_{\text{C}} = \frac{85,72}{12,01} = 7,137 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{14,28}{1,01} = 14,139 \text{ mol}$$

Zatem:

$$x : y = 7,137 : 14,139 \approx 1 : 2$$

Tym samym uproszczony wzór węglowodoru ma postać  $\text{CH}_2$ . Masa molowa wyliczona dla tego wzoru wynosi  $14,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Wartość doświadczalna masy cząsteczkowej jest w przybliżeniu sześciokrotnie większa ( $\frac{84}{14,04} = 5,99 \approx 6$ ), zatem wzór rzeczywisty ma postać  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  i masę cząsteczkową  $84,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

**Odpowiedź:** Rzeczywisty wzór węglowodoru ma postać  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  i masę molową  $84,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

**Przykład 3.11: Wyznaczanie wzoru rzeczywistego na podstawie znanego składu masowego i masy cząsteczkowej związku.**

W pewnym tlenku azotu na 2,10 g azotu przypada 3,60 g tlenu. Masa molowa tego tlenku

wynosi około  $76 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Wyprowadzić jego wzór rzeczywisty.

**Rozwiązanie:** Dla wzoru  $\text{N}_x\text{O}_y$  należy wyliczyć stosunek  $x : y$ . Na podstawie mas atomowych azotu i tlenu ( $M_{\text{N}} = 14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{O}} = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) obliczamy liczby moli atomów:

$$n_{\text{N}} = \frac{2,10}{14,01} = 0,150 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{3,60}{16,00} = 0,225 \text{ mol}$$

Następnie wyznaczany stosunek moli atomów N do O i sprowadzamy go do najmniejszych liczb całkowitych:

$$x : y = 0,150 : 0,225 = 1 : 1,5 = 2 : 3$$

Zatem wzór uproszczony tlenku ma postać  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Masa molowa obliczona na podstawie tego wzoru wynosi  $76,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Wzór uproszczony jest więc jednocześnie wzorem rzeczywistym.

**Odpowiedź:** Wzór rzeczywisty tlenku to  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

**Przykład 3.12: Wyznaczanie wzoru rzeczywistego na podstawie składu procentowego i masy cząsteczkowej związku, którą trzeba wyznaczyć z praw gazowych.**

Związek organiczny zawiera 48,65 % wag. węgla i 8,16 % wag. wodoru, resztę stanowi tlen. Gęstość bezwzględna par tego związku wynosi  $6,44 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$  w warunkach standardowych. Proszę wyprowadzić jego wzór cząsteczkowy.

**Plan:** Wyznaczamy wzór empiryczny związku na podstawie składu procentowego pierwiastków w związku, z kolei wyznaczamy masę cząsteczkową związku z gęstości par na podstawie równania stanu gazu doskonałego (popętniamy tutaj kilkuprocentowy błąd stosując równanie stanu gazu doskonałego, ale wystarcza nam zupełnie przybliżona masa cząsteczkowa, a obliczenia w tym przypadku są dużo prostsze niż w przy użyciu równania van der Waalsa), a na końcu wyznaczamy mnożnik przeliczający wzór empiryczny na wzór rzeczywisty.

**Rozwiązanie:** Na początku postępujemy podobnie jak w przykładach poprzednich, czyli wyznaczamy liczbę moli atomów poszczególnych pierwiastków, aby móc wstępnie określić wzór  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $M_{\text{C}} = 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{H}} = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{O}} = 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).

$$n_{\text{C}} = \frac{48,65}{12,01} = 4,051 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{8,16}{1,01} = 8,079 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{100 - (48,65 + 8,16)}{16,00} = 2,699 \text{ mol}$$

$$x : y : z = 4,051 : 8,079 : 2,699 \approx 3 : 6 : 2$$

Wzór uproszczony przyjmuje więc postać  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . Masa molowa obliczona dla tego związku wynosi  $74,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Znając gęstość bezwzględną par tego związku w warunkach normalnych

jesteśmy w stanie obliczyć jego rzeczywistą masę molową:

$$M = dV^{\circ} = 6,44 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} = 146,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Zatem doświadczalna wartość masy molowej związku jest w przybliżeniu dwa razy większa, czyli wzór rzeczywisty przyjmuje postać  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

**Odpowiedź:** Poszukiwany rzeczywisty wzór związku organicznego ma postać  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

### 3.5 Stechiometria mieszanin

Złożone substancje możemy podzielić na związki chemiczne i mieszaniny. Kryterium, które pozwala nam je odróżnić to prawo stałości składu Prousta, które mówi, że stosunek wagowy pierwiastków w danym związku chemicznym jest zawsze stały i określony. Mieszanina, w przeciwieństwie do związku chemicznego, nie spełnia prawa Prousta, ponieważ stosunek wagowy składników może być różny. Dodatkowe różnice pomiędzy mieszaniną a związkiem chemicznym są następujące:

- składniki tworzące daną mieszaninę zachowują swoje właściwości chemiczne, w przeciwieństwie do związku chemicznego, którego właściwości chemiczne są odmienne od właściwości substancji, z których powstał
- składniki mieszaniny można rozdzielić za pomocą metod fizycznych (sedymentacja, filtracja, dekantacja, krystalizacja itp.), zaś składniki związku chemicznego można oddzielić jedynie na drodze reakcji chemicznych (choć rozpad chemiczny można czasem wywołać metodami fizycznymi, np. ogrzewanie  $\text{HgO}$  prowadzi do tlenu  $\text{O}_2$  i metalicznej rtęci  $\text{Hg}$ ).

W życiu codziennym mamy raczej do czynienia z mieszaninami różnego rodzaju, rzadko zaś z czystymi substancjami. W zależności od stopnia rozdrobnienia rozróżniamy mieszaniny:

- jednorodne – poszczególne składniki w roztworze są nierozróżnialne gołym okiem, a nawet pod silnym powiększeniem (np. rozpuszczony  $\text{NaCl}$  w wodzie, stop), zatem taka mieszanina jest fizycznie jednorodna
- niejednorodne, w których chociaż jeden składnik możemy odróżnić, zaś składniki takiej mieszaniny zachowują swoje cechy makroskopowe (np. siarka i żelazo, piasek i woda).

Znane pierwiastki w rzeczywistości występują w postaci mieszanin, składających się z dwóch lub większej liczby izotopów, czyli atomów o tych samych liczbach protonów, ale różnych liczbach neutronów w jądrze. Odkrycia tego faktu dokonał J. J. Thompson w 1912 roku podczas badań promieniowania katodowego w polu elektrycznym i magnetycznym, stwierdzając obecność dwóch rodzajów neonu ( $Z = 10$ ) o różnych masach. Termin „izotop” (gr. *isos* – ‘taki sam’, *topos* – ‘miejsce’) wprowadził angielski fizyk F. Soddy. Czystych pierwiastków, składających się z jąder tylko jednego rodzaju jest 22, tj. Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Tl, Th, Au, Bi, ale większość (bo ponad 80) należy do grupy pierwiastków izotopowych. Każdy z nich jest naturalną mieszaniną kilku, niekiedy nawet kilkunastu izotopów, występujących na ogół

w ściśle określonych stosunkach wagowych. Tab. 3.1 podaje udział każdego izotopu w przykładowo wybranych naturalnych pierwiastkach.

Tab. 3.1: Wybrane pierwiastki izotopowe.

Pierwiastek	Symbol	Protony	Neutrony	Udział, %
wodór	${}^1_1\text{H}$	1	0	99,98
	${}^2_1\text{H}$	1	1	0,02
hel	${}^3_2\text{He}$	2	1	0,0001
	${}^4_2\text{He}$	2	2	99,9999
węgiel	${}^{12}_6\text{C}$	6	6	98,89
	${}^{13}_6\text{C}$	6	7	1,11
tlen	${}^{16}_8\text{O}$	8	8	99,76
	${}^{17}_8\text{O}$	8	9	0,04
	${}^{18}_8\text{O}$	8	10	0,20
siarka	${}^{32}_{16}\text{S}$	16	16	95,02
	${}^{33}_{16}\text{S}$	16	17	0,75
	${}^{34}_{16}\text{S}$	16	18	4,21
	${}^{35}_{16}\text{S}$	16	19	0,02

Znane są również pierwiastki, posiadające większą liczbę izotopów trwałych, np. cynk posiadający pięć izotopów ( ${}^{64}\text{Zn}$ ,  ${}^{66}\text{Zn}$ ,  ${}^{67}\text{Zn}$ ,  ${}^{68}\text{Zn}$ ,  ${}^{70}\text{Zn}$ ), czy cyna, która posiada ok. 10 trwałych izotopów ( ${}^{112}\text{Sn}$ ,  ${}^{114}\text{Sn}$ ,  ${}^{115}\text{Sn}$ ,  ${}^{116}\text{Sn}$ ,  ${}^{117}\text{Sn}$ ,  ${}^{118}\text{Sn}$ ,  ${}^{119}\text{Sn}$ ,  ${}^{120}\text{Sn}$ ,  ${}^{122}\text{Sn}$ ,  ${}^{124}\text{Sn}$ ).

Niezależnie od eksperymentalnego wyznaczania mas atomowych metodami chemicznymi, można obliczać ich wartości w oparciu o udziały procentowe i masy poszczególnych izotopów korzystając ze wzoru:

$$m = \frac{P_1A_1 + P_2A_2 + \dots}{100\%} \quad (3.1)$$

gdzie:  $m$  – masa atomowa;  $A_i$  – liczby masowe izotopów;  $P_i$  – procentowa zawartość danego izotopu.

Z obliczeniowego punktu widzenia sposób obliczeń w tym dziale w niczym nie różni się od sposobu obliczeń dla hydratów.

**Przykład 3.13: Obliczanie procentowego wagowego składu mieszaniny izotopów na podstawie składu mieszaniny podanego w liczbach neutronów.**

Oblicz zawartość procentową dwóch izotopów galu, jeżeli masa atomowa galu wynosi 69,72 u, jeden z izotopów ma w jądrze 38 neutronów, a drugi 40.

**Plan:** Korzystając z definicji udziałów masowych obliczamy zawartość procentową obu izo-



topów w mieszaninie korzystając ze wzoru (3.1).

**Rozwiązanie:** Pamiętając, że liczba masowa jest to suma liczby neutronów i protonów danego izotopu, sumujemy obie wartości i otrzymujemy liczby masowe obu izotopów  $A_1 = 69$  u i  $A_2 = 71$  u. Dodatkowo oznaczmy  $P_2 = 100 - P_1$ . Teraz podstawiamy dane do wzoru (3.1) i otrzymujemy:

$$69,72 = \frac{P_1 \cdot 69 + (100 - P_1) \cdot 71}{100\%}$$

Po odpowiednim przekształceniu wzoru otrzymujemy wynik:  $P_1 = 64$ ,  $P_2 = 36$ .

**Odpowiedź:** Zawartość procentowa izotopu o liczbie neutronów 38 wynosi 64%, a drugiego (o liczbie neutronów 40) 36%.

**Przykład 3.14: Obliczanie procentowego objętościowego oraz procentowego wagowego składu mieszaniny na podstawie składu mieszaniny podanego w molach.**

Mieszanina zawiera 3,00 mol tlenku węgla(II) i 2,00 mol tlenku węgla(IV). Obliczyć zawartość procentową tlenku węgla(IV) w procentach objętościowych oraz masowych (wagowych).

**Plan:** Traktując tę mieszaninę jako gaz doskonały możemy wykorzystać równość procentów molowych i objętościowych gazu doskonałego (alternatywnie można przeliczyć mole na objętości i obliczyć stosunek objętości). W drugiej części zadania obliczamy masy obu gazów i przeliczamy je na procentowość masową.

**Rozwiązanie:** Oznaczmy objętościową procentową zawartość składnika w mieszaninie przez  $P_V$ , a wagową procentową zawartość przez  $P_m$ . Wielkości te możemy wyrazić następującymi wzorami:

$$P_V(\text{CO}) = \frac{V_{\text{CO}}}{V} \cdot 100\% = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \cdot 100\% = \frac{3,00}{3,00 + 2,00} \cdot 100\% = 60,0\% \text{obj.}$$

Dopełnieniem do 100% obj. jest zawartość drugiego składnika  $P_V(\text{CO}_2) = 40,0\% \text{obj.}$  Z kolei obliczamy masy gazów:

$$m_{\text{CO}} = 3,00 \cdot 28,01 = 84,03 \text{ g} \quad m_{\text{CO}_2} = 2,00 \cdot 44,01 = 88,02 \text{ g}$$

$$P_m(\text{CO}) = \frac{m_{\text{CO}}}{m} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{CO}}}{m_{\text{CO}} + m_{\text{CO}_2}} \cdot 100\% = \frac{84,03}{84,03 + 88,02} \cdot 100\% = 48,8\% \text{mas.}$$

Dopełnieniem do 100% mas. jest  $P_m(\text{CO}_2) = 100 - 48,8 = 51,2\% \text{mas.}$

**Odpowiedź:** Badana mieszanina zawiera 51,2% mas. tlenku węgla(IV), co stanowi 40,0% obj. tej mieszaniny.

**Przykład 3.15: Przeliczanie procentowego masowego składu mieszaniny gazowej na skład procentowy objętościowy.**

Mieszanina zawiera 60,0% masowych wodoru i 40,0% masowych tlenu w warunkach normalnych. Proszę obliczyć skład tej mieszaniny w procentach objętościowych.

**Plan:** Przeliczamy masy składników w 100 g mieszaniny na ich objętości, wykorzystując objętość molową gazów doskonałych w warunkach normalnych, a następnie obliczamy procenty

objętościowe gazów w mieszaninie.

**Rozwiązanie:** Zgodnie z definicją procentowego masowego stężenia możemy stwierdzić, że w 100 g mieszaniny znajduje się 60,0 g wodoru, który zajętby objętość  $V_1$  oraz 40,0 g tlenu, który zajętby objętość  $V_2$ . 1 mol, czyli 2,02 g wodoru zajmuje w warunkach standardowych (normalnych) 22,7 dm<sup>3</sup>, podobnie 1 mol, czyli 32,00 g tlenu.

$$V_1 = \frac{60,0}{2,02} \cdot 22,7 = 674,257 \text{ dm}^3 \quad V_2 = \frac{40,0}{32,00} \cdot 22,7 = 28,375 \text{ dm}^3$$

Łączna objętość mieszaniny wynosi  $V_1 + V_2 = 674,257 + 28,375 = 702,63 \text{ dm}^3$ , co stanowi 100 % obj. Zostaje zatem wyliczyć wartości procentów objętościowych dla obu gazów podstawiając do wzoru:

$$P_V(\text{H}_2) = \frac{V_1}{V} \cdot 100 \% = \frac{674,257}{702,63} \cdot 100 \% = 96,0 \%$$

$$P_V(\text{O}_2) = 100 - P_V(\text{H}_2) = 4,0 \%$$

**Odpowiedź:** W mieszaninie znajduje się 96,0 % wodoru oraz 4,0 % tlenu.

**Przykład 3.16:** Obliczanie zawartości procentowej składnika mieszaniny otrzymanej w wyniku połączenia mieszanin o znanych zawartościach tego składnika.

Zmieszano 10,0 g mieszaniny zawierającej 20,0 % NaCl oraz 20,0 g mieszaniny zawierającej 40,0 % NaCl. Obliczyć procentową zawartość NaCl w otrzymanej mieszaninie.

**Plan:** Obliczenia prowadzimy w oparciu o bilans masy składnika w obu mieszaninach, a po zsumowaniu jego zawartości w obu mieszaninach odnosimy masę składnika do sumy mas łączonych mieszanin.

**Rozwiązanie:** Korzystając z definicji stężenia procentowego lub udziałów masowych obliczamy masy NaCl w obu mieszaninach:

$$m_{\text{NaCl},1} = \frac{m_1 P_1}{100 \%} = \frac{10,0 \cdot 20,0}{100} = 2,00 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl},2} = \frac{m_2 P_2}{100 \%} = \frac{20,0 \cdot 40,0}{100} = 8,00 \text{ g}$$

Łącznie masa NaCl w obu próbkach wynosi:

$$m_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl},1} + m_{\text{NaCl},2} = 10,00 \text{ g}$$

Natomiast masa całej mieszaniny to:

$$m = m_1 + m_2 = 30,0 \text{ g}$$

Z tego wynika, że procentowa zawartość NaCl w otrzymanym roztworze wynosi:

$$P_{\text{NaCl}} = \frac{10,0}{30,0} \cdot 100\% = 33,3\%$$

Podobnie z przekształconego prawa mieszania otrzymamy:

$$P_{\text{NaCl}} = \frac{m_1 P_1 + m_2 P_2}{m_1 + m_2} \cdot 100\% = \frac{10,0 \cdot 20,0 + 20,0 \cdot 40,0}{10,0 + 20,0} \cdot 100\% = 33,3\%$$

**Odpowiedź:** W uzyskanej mieszaninie znajduje się 33,3% NaCl.

## 3.6 Zadania

### Wyznaczanie składu wagowego związku na podstawie wzoru chemicznego

- Obliczyć zawartość procentową składników w następujących związkach: a)  $\text{MgSO}_4$   
b)  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  c)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  d)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$
- Obliczyć zawartość procentową wody krystalizacyjnej w następujących uwodnionych solach:  
a)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  b)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  c)  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  d)  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Obliczyć zawartość procentową węgla w następujących związkach: a)  $\text{CH}_3\text{OH}$  b)  $\text{C}_4\text{H}_{10}$   
c)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  d)  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- Obliczyć zawartość procentową cynku w następujących minerałach: a) blenda cynkowa  $\text{ZnS}$   
b) smitsonit  $\text{ZnCO}_3$  c) galman krzemianowy  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Który z minerałów jest najbogatszy w miedź: chalkozyn  $\text{Cu}_2\text{S}$ , chalkopiryt  $\text{CuFeS}_2$  czy azuryt  $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ?
- Obliczyć zawartość procentową ditlenku siarki w kwasie siarkowym(IV).
- Obliczyć zawartość procentową wszystkich tlenków w kaolinicie  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .
- Z 20 g wodnego roztworu chlorku magnezu strącono magnez w postaci  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Po wyparzeniu otrzymano 0,156 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Oblicz zawartość procentową magnezu w roztworze wyjściowym?
- Podczas analizy z odważki 3,000 g stali otrzymano 0,0982 g  $\text{SiO}_2$ . Obliczyć zawartość procentową krzemu w stali.
- 0,85 g rudy zawierającej kobalt poddano ługowaniu kwasem siarkowym(VI), a otrzymany roztwór odparowano do sucha otrzymując 0,72 g  $\text{CoSO}_4$ . Obliczyć zawartość procentową kobaltu w rudzie.
- Oblicz zawartość potasu i fosforu w przeliczeniu na  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  w nawozie zawierającym 45%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i 55%  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

12. Ile gramów  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  należy użyć w celu wytrącenia węglanu w postaci  $\text{CaCO}_3$  z 5,58 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
13. Z 3,0 g witerytu otrzymano 1,02 g  $\text{BaO}$ . Obliczyć procentową zawartość  $\text{BaCO}_3$  w witerycie.
14. Z 0,75 g złoża zawierającego  $\text{ZnS}$ , po utlenieniu siarki do siarczanów(vi) i wytrąceniu otrzymano 1,578 g  $\text{BaSO}_4$ . Obliczyć zawartość procentową  $\text{ZnS}$  w złożu.
15. W celu określenia zawartości miedzi w mosiądzu rozpuszczono 0,65 g tego stopu i po odpowiednim przygotowaniu otrzymano 1,055 g azotanu(v) miedzi(II). Obliczyć zawartość procentową miedzi w badanej próbce mosiądzu.
16. Z 1,05 g roztworu zawierającego siarczan(vi) żelaza(III) strącono żelazo amoniakiem w postaci  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Po wyprażeniu osadu otrzymano 0,145 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Obliczyć procentową zawartość jonów żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  w roztworze.
17. Ile gramów rtęci należy użyć w celu przyrządzenia 50 g kalomelu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ?
18. Spalono 15,00 g metalicznego magnezu w tlenie. Ile gramów tlenku magnezu powstało w reakcji?
19. Ile gramów dwuwodnego siarczanu(vi) magnezu można otrzymać z 20,0 g metalicznego magnezu?
20. Z 6,00 g mieszaniny wytrącono jony fosforanowe(v) w postaci  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Osad ten ważył 0,82 g. Obliczyć zawartość procentową jonów fosforanowych(v) w mieszaninie.
21. Ile gramów  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  należy użyć w celu wytrącenia wapnia w postaci  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  z roztworu powstałego z rozтворzenia w wodzie 4,0 g kredy zawierającej 25 %  $\text{CaO}$ .
22. Jaka będzie masa pirofosforanu magnezu o wzorze  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  powstałego po wyprażeniu 0,385 g fosforanu(v) amonu i magnezu  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ?
23. Z 12,0 g stopu Devardy (stop miedzi, glinu i cynku) otrzymano 0,894 g  $\text{ZnS}$  i 7,51 g  $\text{CuO}$ . Oblicz procentowy skład tego stopu.

## Wyznaczanie wzoru chemicznego ze znajomości składu wagowego związku

24. Wyznaczyć wzory empiryczne związków na podstawie ich składu procentowego:
  - a) 36,76 % Fe; 21,11 % S; 42,13 % O
  - b) 32,37 % Na; 22,57 % S; 45,06 % O
  - c) 23,06 % Al; 15,40 % C; 61,54 % O
  - d) 28,74 % Zn; 0,89 % H; 28,18 % S; 42,19 % O
  - e) 54,57 %  $\text{CoCl}_2$ ; 45,43 %  $\text{H}_2\text{O}$
  - f) 73,69 %  $\text{CaO}$  i 26,31 %  $\text{SiO}_2$
25. Skład pewnego tlenku ołowiu jest następujący: 86,62 % Pb i 13,38 % O. Wyprowadzić wzór uproszczony tego tlenku.

26. Mineral karnalit zawiera 26,83 % KCl, 34,27 %  $\text{MgCl}_2$  i 38,90 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Napisać wzór chemiczny minerału.
27. Siarczkowy minerał żelaza (piryt) roztworzono w kwasie solnym uzyskując 4,23 g  $\text{FeCl}_2$ , 1,07 g siarki i  $757 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{S}$  (warunki normalne). Wyznaczyć wzór empiryczny pirytu.
28. Uwodniony fosforan(v) glinu zawiera 22,81 % wody. Podać wzór tego hydratu.
29. Hydroksyapatyt formalnie zawiera 55,82 % CaO, 42,39 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 1,79 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Wyznaczyć wzór tlenkowy i przekształcić go we wzór soli wiedząc, że jest to zasadowa sól kwasu ortofosforowego(v).
30. Pewien węglowodór zawiera 18,29 % wodoru. Wyznaczyć wzór empiryczny tego związku.
31. Zawartość siarki w siarczanie(vi) trójwartościowego metalu wynosi 24,53 %. Obliczyć masę atomową metalu i napisać wzór związku.
32. Związek boru z wodorem zawiera 78,14 % boru. Podać wzór empiryczny związku.
33. 100 g trójprotonowego kwasu arsenowego poddano działaniu siarkowodoru otrzymując 86,7 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Określić wzór tego kwasu.
34. Węglan zawiera 59,35 % pewnego dwuwartościowego pierwiastka. Wyznaczyć wzór empiryczny tego węglanu i wyrazić go w formie tlenkowej i sumarycznej.
35. Z 2,876 g uwodnionego siarczanu(vi) cynku otrzymano: 0,814 g ZnO i 2,334 g  $\text{BaSO}_4$ . Wyznaczyć wzór uwodnionego siarczanu(vi) cynku.
36. Z 6,11 g uwodnionego chlorku baru otrzymano: 5,63 g  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  i 7,17 g AgCl. Wyznaczyć wzór uwodnionego chlorku baru.
37. Z 10,00 g zasadowego węglanu ołowiu(II) otrzymano: 11,73 g  $\text{PbSO}_4$  i  $585,6 \text{ cm}^3$   $\text{CO}_2$  w warunkach normalnych. Masa cząsteczkowa związku wynosi  $775,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Wyznaczyć wzór tego związku.

### Wyprowadzanie wzorów rzeczywistych związków chemicznych

38. W wyniku analizy pewnego węglowodoru stwierdzono, że zawiera on 85,63 % węgla, a jego masa cząsteczkowa wynosi  $42,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Ustalić wzór rzeczywisty badanego węglowodoru.
39. Próbkę borowodoru o masie 5,000 g po utlenieniu na mokro dała 23,19 g stałego kwasu borowego  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Wyznaczyć wzór empiryczny tego borowodoru. Obliczyć gęstość par tego związku w warunkach normalnych, jeżeli wzór rzeczywisty jest dwukrotnością wzoru empirycznego.
40. Pewna chloropochodna benzenu zawiera 58,6 % wagowych Cl. Ile atomów chloru znajduje się w cząsteczce tego związku? Podaj wzór sumaryczny.
41. Przy spaleniu 0,80 g substancji składającej się z azotu i wodoru powstaje 0,025 mol  $\text{N}_2$  i 0,050 mol  $\text{H}_2\text{O}$ . 1,00 g tej substancji jako gaz w przeliczeniu do warunków normalnych zajmuje objętość  $0,709 \text{ dm}^3$ . Wyprowadzić wzór rzeczywisty tej substancji.

42. Przy spalaniu 8,407 g pewnej substancji organicznej, zawierającej węgiel, wodór i tlen, otrzymano 12,32 g CO<sub>2</sub> i 5,044 g H<sub>2</sub>O. Wyprowadzić uproszczony wzór tej substancji oraz wzór rzeczywisty, wiedząc, że masa molowa tego związku wynosi 120,1  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .
43. Podczas prażenia 2,00 g pewnego związku pozostało metaliczne srebro, zaś wydzielający się w trakcie prażenia tej substancji bezwonny i bezbarwny gaz wprowadzono do wodnego roztworu chlorku wapnia, z którego na koniec otrzymano 1,30 g węglanu wapnia. Podaj wzór rzeczywisty związku poddanego prażeniu wiedząc, że jego masa molowa wynosi 304  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .
44. W wyniku spalenia 3,00 g związku złożonego z C, H, Br i O otrzymano 3,57 g CO<sub>2</sub>, 0,73 g H<sub>2</sub>O. Brom zawarty w tej naważce utworzył 3,81 g AgBr. Wyznaczyć wzór sumaryczny związku.
45. W wyniku spalenia 2,60 g związku złożonego z C, H, S i O otrzymano 4,39 g CO<sub>2</sub>, 1,80 g H<sub>2</sub>O, a siarkę utleniono do siarczanu(vi) i wytrącono w postaci BaSO<sub>4</sub>, którego otrzymano 5,83 g. Wyznaczyć sumaryczny wzór związku.
46. W wyniku spalenia 0,600 g związku złożonego z C, H, N i O otrzymano 1,100 g CO<sub>2</sub>, 0,225 g H<sub>2</sub>O, a powstały azot przeprowadzono w amoniak, który rozpuszczono w 250 cm<sup>3</sup> wody otrzymując roztwór o stężeniu 0,050  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Wyznaczyć sumaryczny wzór związku.
47. 0,24 g związku zawierającego węgiel i wodór spalono w chlorze i otrzymano 2,18 g HCl oraz 2,30 g CCl<sub>4</sub>. Wyprowadzić wzór sumaryczny tego związku.
48. 1,500 cm<sup>3</sup> pewnego związku metaloorganicznego o gęstości 1,313  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  wykazującego piroforyczność uległo spaleni w powietrzu. W wyniku spalenia powstało 1,679 g tlenku cynku, 937,1 cm<sup>3</sup> ditlenku węgla (warunki normalne) oraz woda. Wyznaczyć wzór tego związku.
49. Aby ustalić wzór bromowej pochodnej naftalenu, wykonano analizę ilościową i stwierdzono, że z 2,00 g związku otrzymano 2,63 g bromku srebra. Jaki wzór ma ten bromonaftalen?
50. W wyniku spalenia 5,00 g węglowodoru otrzymano 8,52 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> ( $p = 102 \text{ kPa}$ ,  $T = 20,0^\circ\text{C}$ ). Gęstość związku względem wodoru wynosi 27,8. Wyznaczyć wzór empiryczny i rzeczywisty węglowodoru.
51. W wyniku spalenia 1,00 g związku złożonego z węgla, wodoru i tlenu otrzymano 0,732 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> w warunkach normalnych oraz 0,871 g H<sub>2</sub>O. Wyznaczyć wzór empiryczny i rzeczywisty węglowodoru, wiedząc że jego gęstość względem wodoru wynosi 31,0.
52. W wyniku spalenia 1,50 g związku organicznego otrzymano 1,73 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> w warunkach normalnych i 1,60 g H<sub>2</sub>O, a taka sama masa pary tego związku w temperaturze 60,0°C i pod ciśnieniem 1029 hPa zajmuje objętość 342 cm<sup>3</sup>. Wyznaczyć wzór związku.
53. Z 2,50 g związku złożonego z węgla, wodoru i azotu po spaleniu otrzymano parę wodną, 3,66 g ditlenku węgla oraz 51,6 cm<sup>3</sup> azotu zebranego w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 2,50 MPa. Wyznacz wzór empiryczny i rzeczywisty związku wiedząc, że gęstość jego par względem powietrza wynosi 2,07.
54. W wyniku utlenienia 5,00 g związku fosforoorganicznego otrzymano 7,90 g kwasu ortofosforowego(v), 3,66 dm<sup>3</sup> ditlenku węgla (warunki normalne) i wodę. Wyznacz wzór związku.

55. W wyniku spalania 0,500 g związku otrzymano w warunkach normalnych 630 cm<sup>3</sup> mieszaniny gazowej złożonej z azotu i ditlenku węgla oraz wodę. Po absorpcji ditlenku węgla w roztworze wodorotlenku potasu nastąpił przyrost masy roztworu o 0,814 g. Wyznaczyć wzór rzeczywisty związku jeśli jest on tożsamy ze wzorem empirycznym.
56. Z 0,600 g związku złożonego z węgla, wodoru i azotu w wyniku spalania otrzymano 1,34 g ditlenku węgla, wodę oraz 130 cm<sup>3</sup> azotu. Objętość azotu zmierzono w temperaturze 27 °C i pod ciśnieniem 1011 hPa w naczyniu nad wodą. Prężność pary wodnej w tych warunkach to 3,568 kPa. Wyznaczyć wzór sumaryczny związku.

## Stechiometria mieszanin

57. Obliczyć masę atomową pierwiastka stanowiącą mieszaninę dwóch izotopów o liczbach masowych 85 (76,61 %) i 87 (23,39 %). Jaki to pierwiastek?
58. Obliczyć masę atomową pierwiastka stanowiącą mieszaninę czterech izotopów o liczbach masowych 204 (1,4 %), 206 (24,1 %), 207 (22,1 %), 208 (52,4 %). Podaj, jaki to pierwiastek.
59. Srebro jest mieszaniną dwóch izotopów, z których jeden zawiera 60 neutronów i stanowi ok. 53 %. Obliczyć liczby masowe obu izotopów, jeżeli masa atomowa srebra wynosi ok. 107,9 u.
60. Obliczyć zawartość procentową baru w mieszaninie złożonej z równych części wagowych BaCl<sub>2</sub> i BaSO<sub>4</sub>.
61. Mieszanina złożona z NaCl oraz BaCl<sub>2</sub> zawiera 45 % chloru. Obliczyć procentową zawartość obu składników w tej mieszaninie.
62. Obliczyć zawartość procentową jonów siarczanowych(VI) w mieszaninie złożonej z równomolowych części Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> i MgSO<sub>4</sub>.
63. 10 g mieszaniny złożonej z Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> i CaSO<sub>4</sub> zawiera 65,6 % jonów siarczanowych(VI). Oblicz skład procentowy tej mieszaniny.
64. Mieszanina składa się z 40 % KCN i 60 % NaCN. Obliczyć procentową zawartość jonów CN<sup>-</sup> w mieszaninie.
65. Obliczyć zawartość procentową żelaza w mieszaninie jego tlenków złożonej z 20,0 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 15,0 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
66. W mieszaninie CuS i Cu<sub>2</sub>S stosunek masy miedzi do siarki wynosi 3 : 1. Obliczyć zawartość procentową obu siarczków w tej mieszaninie.
67. 2,52 g mieszaniny złożonej z BaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub> po wyprażeniu zmniejszyło swą masę o 48,01 %. Obliczyć skład procentowy wyjściowej mieszaniny.
68. W jakich ilościach należy mieszać NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> z KNO<sub>3</sub>, aby otrzymać nawóz azotowy o zawartości 20 % azotu?
69. W jakich ilościach należy mieszać Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> z Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, aby otrzymać 2,00 Mg (dwie tony) nawozu fosforowego o zawartości 24,0 % fosforu?
70. Po całkowitym wyprażeniu mieszaniny złożonej z MgCO<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O i CaCO<sub>3</sub> ubytek masy wynosi 61,4 %. Obliczyć skład procentowy mieszaniny.

### 3.7 Odpowiedzi

Użyto mas atomowych z największą dostępną dokładnością. Wyniki zostały zaokrąglone do liczby cyfr znaczących zgodnie z danymi w poszczególnych zadaniach. Wartości procentowe podano z dokładnością do dwóch cyfr dziesiętnych.

1. a) 20,19 % Mg; 26,64 % S; 53,17 % O  
b) 25,63 % Na; 36,45 % Zn; 35,67 % O;  
2,25 % H c) 11,11 % N; 3,20 % H;  
41,26 % Cr; 44,43 % O d) 23,58 % Ni;  
5,67 % H; 19,31 % C; 51,44 % O
2. a) 36,08 % b) 39,99 % c) 43,29 %  
d) 44,05 %
3. a) 37,49 % b) 82,66 % c) 64,03 %  
d) 54,53 %
4. a) 97,46 % b) 52,15 % c) 54,29 %
5.  $\text{Cu}_2\text{S}$  (79,85 %)
6. 78,05 %
7. 39,50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 46,55 %  $\text{SiO}_2$ ; 13,95 %  
 $\text{H}_2\text{O}$
8. 0,17 %
9. 1,53 %
10. 32,21 %
11. 24,32 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 33,36 %  $\text{P}_2\text{O}_5$
12. 7,74 g
13. 43,76 %
14. 87,86 %
15. 54,99 %
16. 9,66 %
17. 42 g
18. 24,87 g
19. 129 g
20. 8,37 %
21. 3,0 g
22. 0,312 g
23. 50,00 % Cu; 45,00 % Al; 5,00 % Zn
24. a)  $\text{FeSO}_4$  b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  c)  $\text{Al}_2\text{C}_3\text{O}_9 =$   
 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  d)  $\text{ZnH}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$   
e)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  f)  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 =$   
 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$
25.  $\text{PbO}_2$
26.  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \text{MgKCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
27.  $\text{FeS}_2$
28.  $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
29.  $10 \text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
30.  $\text{C}_3\text{H}_8$
31. 51,98  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
32.  $\text{BH}_3$
33.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$
34.  $\text{SrO} \cdot \text{CO}_2$ ;  $\text{SrCO}_3$
35.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
36.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
37.  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{Pb}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$
38.  $\text{C}_3\text{H}_6$
39.  $\text{B}_2\text{H}_5$ ;  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ; 2,348  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
40.  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$
41.  $\text{N}_2\text{H}_4$
42.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$
43.  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$
44.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrO}$
45.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}$
46.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$



- 
- |   |  |
|---|--|
| 47. $\text{CH}_4$   | 59. 107; 109   |
| 48. $\text{ZnC}_2\text{H}_6 = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$       | 60. 62,39 %  |
| 49. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2$                      | 61. 41,14 % $\text{NaCl}$ ; 58,86 % $\text{BaCl}_2$                                  |
| 50. $\text{CH}_2$ ; $\text{C}_4\text{H}_8$                    | 62. 83,08 %  |
| 51. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$                          | 63. 16,68 % $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 83,32 % $\text{CaSO}_4$                   |
| 52. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$                       | 64. 47,84 %  |
| 53. $\text{CH}_4\text{N}$ ; $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  | 65. 70,98 %  |
| 54. $\text{C}_2\text{H}_7\text{P} = \text{PH}(\text{CH}_3)_2$ | 66. 36,24 % $\text{CuS}$ ; 63,76 % $\text{Cu}_2\text{S}$                             |
| 55. $\text{HCN}$  | 67. 14,00 % $\text{BaCO}_3$ ; 86,00 % $\text{MgCO}_3$                                |
| 56. $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$                            | 68. 29,07 % $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 70,93 % $\text{KNO}_3$                        |
| 57. 85,4678 u; Rb   | 69. 1,87 Mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 2,13 Mg $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ |
| 58. $207,241 \approx 207,2$ u; Pb                             | 70. 52,95 % $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ; 47,05 % $\text{CaCO}_3$     |



# Rozdział 4

## Stechiometria reakcji chemicznych

*Anna Dołęga*

### Spis treści

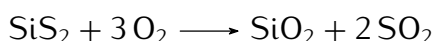
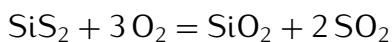
---

4.1	Równania reakcji chemicznych . . . . .	102
4.2	Typy reakcji chemicznych . . . . .	102
4.2.1	Reakcje chemiczne wymiany ligandów i protonów (reakcje przebiegające bez wymiany elektronów) . . . . .	102
4.2.2	Bilansowanie reakcji chemicznych przebiegających bez wymiany elektronów	103
4.2.3	Reakcje utleniania i redukcji (reakcje redoksowe) . . . . .	104
4.2.4	Bilansowanie reakcji redoksowych . . . . .	105
4.3	Stechiometria reakcji chemicznych . . . . .	118
4.3.1	Obliczenia ilości substratów i produktów na podstawie równań reakcji chemicznych . . . . .	118
4.3.2	Reakcje równoległe i reakcje mieszanin . . . . .	121
4.3.3	Niestechiometryczne ilości reagentów . . . . .	123
4.3.4	Wydajność reakcji . . . . .	124
4.4	Zadania . . . . .	127
4.5	Odpowiedzi . . . . .	141

---

## 4.1 Równania reakcji chemicznych

Reakcja chemiczna to przemiana, w wyniku której zostają rozerwane istniejące w danym układzie wiązania chemiczne i/lub tworzą się nowe wiązania chemiczne. Rozrywaniu i tworzeniu wiązań chemicznych towarzyszy wydzielanie lub pochłanianie energii przez dany układ. Przemiany takie zapisujemy przy pomocy równań reakcji, np.:



Równanie reakcji podaje jakie substancje chemiczne wchodzi w reakcję chemiczną i jakie w jej wyniku powstają. Powyższy zapis odczytujemy: disiarczek krzemu reaguje z tlenem tworząc (= lub  $\longrightarrow$ ) ditlenek krzemu i ditlenek siarki. Równanie zawiera również informacje ilościowe i mówi nam, iż jedna cząsteczka disiarczku krzemu reaguje z trzema cząsteczkami tlenu tworząc jedną cząsteczkę ditlenku krzemu i dwie cząsteczki ditlenku siarki lub jeden mol disiarczku krzemu reaguje z trzema molami tlenu tworząc jeden mol ditlenku krzemu i dwa mole ditlenku siarki. Stosunek liczby moli określa nam również stosunek wagowy reagujących substancji. Substancje, które wchodzi ze sobą w reakcję i są zapisane w równaniu po lewej stronie (przed znakiem równości) nazywamy **substratami** reakcji. Substancje, które powstają w wyniku reakcji i w równaniu znajdują się po prawej stronie nazywamy **produktami** reakcji. W przykładzie pierwszym disiarczek krzemu i tlen to substraty reakcji, a ditlenek krzemu i ditlenek siarki to jej produkty. Substraty i produkty reakcji chemicznej nazywane są też reagentami.

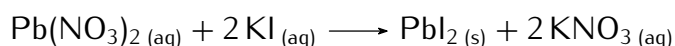
## 4.2 Typy reakcji chemicznych

Reakcje chemiczne można podzielić na reakcje wymiany ligandów, reakcje wymiany protonów oraz reakcje, w których następuje przeniesienie elektronów między reagentami – inaczej reakcje utleniania i redukcji (redoks). Zostaną one omówione oddzielnie w kolejnych podrozdziałach ze względu na różnice w sposobie bilansowania równań. Inne rodzaje klasyfikacji reakcji chemicznych nie będą omawiane.

### 4.2.1 Reakcje chemiczne wymiany ligandów i protonów (reakcje przebiegające bez wymiany elektronów)

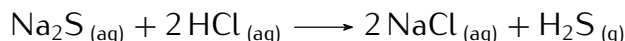
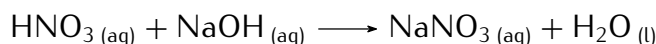
Poniżej przedstawiono kilka przykładów:

- Reakcje wytrącania osadów, np.:



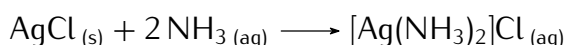
Symbole w nawiasach oznaczają fazę substancji: (aq) w wodnym roztworze, (s) stała, (g) gaz, (l) ciecz. Siłą napędową powyższej reakcji jest wytrącanie się osadu trudno rozpuszczalnej soli, jaką jest w tym przypadku jodek ołowiu(II). Po zmieszaniu dwóch klarownych bezbarwnych roztworów azotanu ołowiu(II) i jodku potasu (obie te sole dobrze rozpuszczają się w wodzie) obserwujemy zmętnienie roztworu i wytrącanie się intensywnie żółtego krystalicznego osadu.

- Tworzenie słabo zdysocjowanego związku (wody w przypadku reakcji zobojętniania), np.:



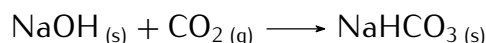
W pierwszej reakcji tworzy się praktycznie niezdisocjowany produkt, jakim jest woda. Na ogół, jeżeli reakcja zachodzi w roztworach rozcieńczonych, to nie obserwuje się objawów reakcji chyba, że tak, jak w drugim z przytoczonych przykładów powstają w niej produkty gazowe. Wydzielający się siarkowodor jest gazem o bardzo charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu.

- Reakcje kompleksowania, np.:

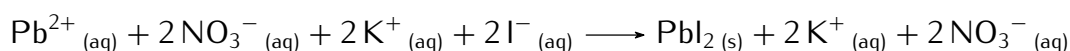


W reakcji powyższej powstaje jon kompleksowy  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  składający się z jonu centralnego  $\text{Ag}^+$  oraz otaczających go ligandów – cząsteczek amoniaku. Na skutek tworzenia chlorku diaminasrebra nierozpuszczalny w wodzie biały osad chlorku srebra roztwarza się w rozcieńczonych roztworach amoniaku.

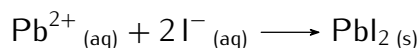
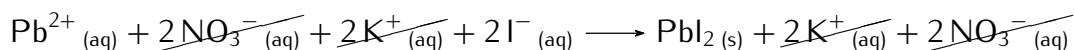
- Niektóre reakcje syntezy i rozkładu (analizy) np.:



Wiele z powyższych reakcji to reakcje przebiegające w roztworze wodnym między jonami. Ważna jest wobec tego umiejętność zapisywania ich w formie jonowej, co najlepiej oddaje istotę reakcji. Pierwsza z przytoczonych reakcji została zapisana poniżej w formie jonowej:



Po przeanalizowaniu tego zapisu stwierdzamy, iż część jonów pozostaje w niezmienionej formie po obu stronach równania, zatem nie biorą one udziału w reakcji. W języku angielskim noszą one nazwę „spectator ions”, co można przetłumaczyć jako „jony bierne”. Nie uczestniczą one bezpośrednio w reakcji. Po wykreśleniu wszystkich jonów biernych po obu stronach równania reakcji otrzymujemy zapis jonowy skrócony, dobrze ilustrujący istotę zachodzącego procesu:



## 4.2.2 Bilansowanie reakcji chemicznych przebiegających bez wymiany elektronów

Równanie reakcji chemicznej może służyć do ilościowych rozważań dopiero wtedy, gdy jest zbilansowane. Zbilansowanie równania oznacza doprowadzenie do równości liczby poszczególnych rodzajów atomów po obu stronach równania. Jeżeli mamy do czynienia z zapisem jonowym należy doprowadzić również do wyrównania sumarycznego ładunku obu stron równania. W przypadku reakcji nieredoksydacyjnych bilansowanie równania na ogół nie następuje trudności. Można to wykonać intuicyjnie lub zastosować schemat postępowania przedstawiony poniżej.

**Przykład 4.1: Bilansowanie równania reakcji podwójnej wymiany.**Zbilansuj podane równanie reakcji chemicznej:  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{HCl}$ .**Rozwiązanie:**

1. Pierwszym etapem jest zbilansowanie atomów metali po obu stronach równania:



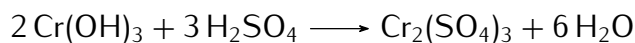
2. Kolejny etap to zbilansowanie atomów niemetalu innych niż tlen i wodór:



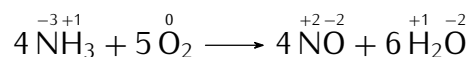
3. Następnie sprawdzamy kolejno liczbę atomów wodoru i tlenu. W rozważanym przykładzie liczby te są już uzgodnione.
4. W razie potrzeby powtarzamy sprawdzanie od początku.

**Odpowiedź:****Przykład 4.2: Bilansowanie równania reakcji podwójnej wymiany.**Zbilansuj podane równanie reakcji chemicznej:  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ .**Rozwiązanie:**

1.  $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
2.  $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
3.  $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$
4. Koniec.

**Odpowiedź:****4.2.3 Reakcje utleniania i redukcji (reakcje redoksowe)**

W reakcjach tego typu mamy do czynienia z faktycznym lub tylko formalnym przeniesieniem ładunku (elektronów) między atomami.



Powyższe równanie reakcji przedstawia katalizowane przez platynę spalanie amoniaku z utworzeniem tlenku azotu(II) i wody. Mamy tu do czynienia z przeniesieniem ładunków ujemnych

(elektrony) z atomów azotu na atomy tlenu. W wyniku reakcji tworzą się wiązania kowalencyjne spolaryzowane. Elektrony tworzące te wiązania są przesunięte w stronę atomu bardziej elektroujemnego, czyli tlenu. Należy jednak pamiętać, iż w wyniku reakcji nie tworzą się naładowane jony, co mógłby sugerować zapis stopni utlenienia (liczby zapisane powyżej atomów).

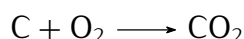
Stopnie utlenienia są to ładunki, jakie posiadałyby atomy wchodzące w skład związku chemicznego, gdyby następowało całkowite przeniesienie elektronów walencyjnych z atomu mniej elektroujemnego na bardziej elektroujemny.

W większości przypadków stopnie utlenienia można przypisać atomom zgodnie z regułami, które będą przedstawione w kolejnym rozdziale. W bardziej złożonych przypadkach należy korzystać z definicji.

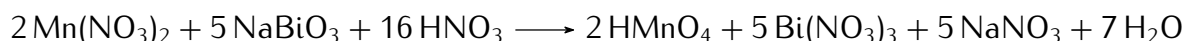
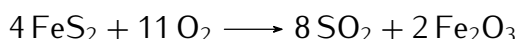
Mówimy, że związek, w którym znajduje się atom zwiększający stopień utlenienia wskutek reakcji ulega **utlenieniu**. Utlenianie jest zatem zwiększaniem stopnia utlenienia. Związek ulegający utlenieniu nazywamy **reduktorem**. Związek, w którym znajduje się atom zmniejszający stopień utlenienia na skutek reakcji, ulega **redukcji** (redukcja – zmniejszanie stopnia utlenienia). Związek ulegający redukcji jest jednocześnie **utleniaczem**, gdyż powoduje utlenienie partnera reakcji. W podanym wyżej przykładzie reduktorem jest amoniak, a utleniaczem jest tlen. Jak widać reakcja utlenienia jest ściśle powiązana z reakcją redukcji i zachodzą one równolegle w tym samym czasie. Możliwe jest fizyczne rozdzielenie reakcji utlenienia od reakcji redukcji – dzieje się tak w ogniwach chemicznych.

#### 4.2.4 Bilansowanie reakcji redoksowych

Bilansowanie reakcji redoksowych jest na ogół bardziej pracochłonne niż bilansowanie reakcji zachodzących bez wymiany elektronów, gdyż obok reakcji zupełnie prostych takich jak:



znane są reakcje bardzo złożone z wysokimi współczynnikami stechiometrycznymi, np.:

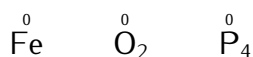


W kolejnych podrozdziałach przedstawionych zostanie kilka metod pozwalających na sprawne dobieranie współczynników stechiometrycznych w reakcjach redoksowych.

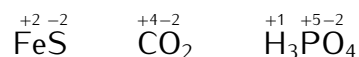
##### Metoda stopni utlenienia

W pierwszym etapie bilansowania równania tym sposobem należy przypisać stopnie utlenienia atomom związków biorącym w niej udział. Poniżej podano zestaw uproszczonych reguł, które zwykle pozwalają dobrać stopień utlenienia odpowiednim atomom.

1. Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym jest równy zeru.



2. Suma stopni utlenienia atomów w obojętnej cząsteczce związku chemicznego jest równa zeru.

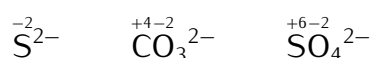


W przypadku ditlenku węgla i kwasu ortofosforowego(v) suma stopni utlenienia została obliczona w następujący sposób:

ditlenek węgla:  $1 \cdot (+4) + 2 \cdot (-2) = 4 - 4 = 0$

kwas ortofosforowy(v):  $3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+5) + 4 \cdot (-2) = 3 + 5 - 8 = 0$

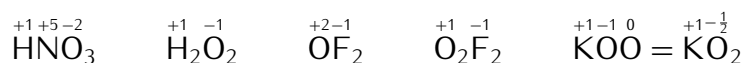
3. Suma stopni utlenienia atomów tworzących jon jest równa ładunkowi jonu.



4. Stopień utlenienia fluoru (najbardziej elektroujemnego pierwiastka) jest równy  $-1$  we wszystkich związkach.
5. Stopień utlenienia wodoru w większości związków wynosi  $+1$ . Wyjątkiem są związki wodoru z metalami (tzw. wodorki), w których stopień utlenienia wodoru wynosi  $-1$ .



6. Stopień utlenienia tlenu w większości związków wynosi  $-2$ . W nadtlenkach stopień utlenienia tlenu wynosi  $-1$ . W połączeniach z fluorem tlen występuje na dodatnich stopniach utlenienia. W ponadtlenkach i ozonkach atomy tlenu występują na mieszanych stopniach utlenienia.

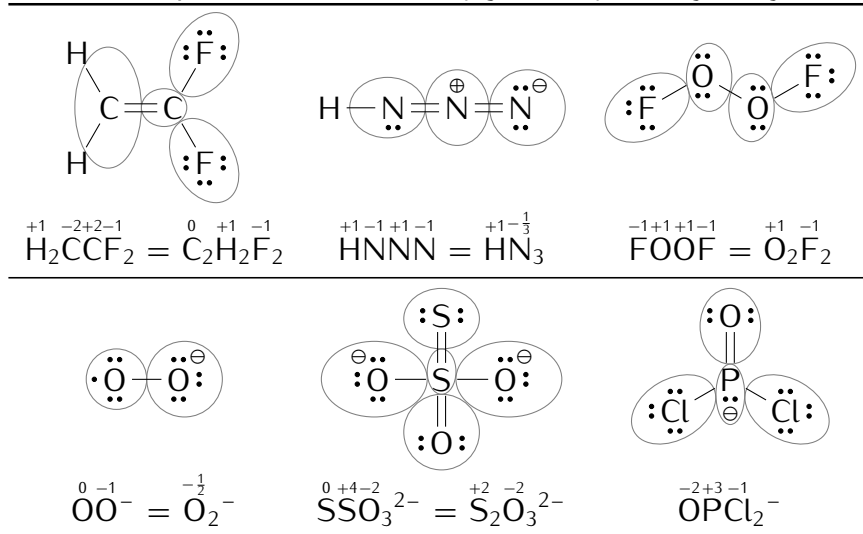


7. Stopień utlenienia metali 1 grupy układu okresowego wynosi we wszystkich związkach  $+1$ . Stopień utlenienia metali 2 grupy układu okresowego wynosi zawsze  $+2$ .

W bardziej złożonych przypadkach należy skorzystać z definicji. Najprostszym podejściem jest metoda graficzna. Aby wyznaczyć stopnie utlenienia tą metodą należy najpierw narysować wzór Lewisa związku lub jonu. Następnie poczynając od atomu najbardziej elektroujemnego należy otoczyć wszystkie elektrony związane z danym atomem. Każdy z elektronów może znajdować się tylko w jednym okręgu. W przypadku wiązań homojądrowych elektrony dzieli się po równo. Na koniec oblicza się różnicę pomiędzy liczbą elektronów wolnego atomu, a liczbą elektronów znajdujących się w okręgu. Przykładowe wyliczenia zestawione zostały w Tab. 4.1.



Tab. 4.1: Wyznaczanie stopni utlenienia metodą graficzną dla wybranych związków i jonów.



Należy zauważyć, że przytoczone wcześniej uproszczone reguły prowadzą do uśrednionych wartości stopni utlenienia, które bywają wartościami ułamkowymi, co jest sprzeczne z definicją. Okazuje się jednak, że nie przeszkadza to w dokonywaniu bilansu omawianej metodą.

#### Przykład 4.3: Dobieranie stopni utlenienia.

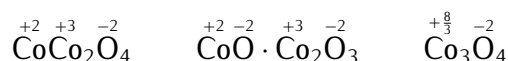
Przypisać stopnie utlenienia atomom w następujących związkach: a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  c)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  d)  $\text{MnSO}_4$  e)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$  f)  $\text{KSCN}$ .

#### Rozwiązanie:

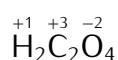
W celu określenia stopni utlenienia atomów w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  posłużymy się najpierw regułą 6, czyli przypiszemy atomowi tlenu stopień utlenienia  $-2$ . Stopień utlenienia żelaza wyliczymy posługując się regułą 2:  $2x + 3(-2) = 0$  (stopień utlenienia żelaza oznaczony został jako  $x$ ). Stąd  $x = \frac{6}{2} = 3$ , zatem:



Podobnie możemy postąpić w przypadku  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Otrzymujemy równanie  $3x + 4(-2) = 0$ . Stąd  $x = \frac{8}{3}$ . Ułamkowa wartość stopnia utlenienia sugeruje, że w danym związku występują atomy danego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia. I faktycznie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  jest tlenkiem kobaltu(II) i (III), co można zapisać na kilka sposobów:

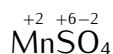


Obliczając stopnie utlenienia atomów dla kwasu szczawiowego  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  posłużymy się regułą 5, 6 i 2. Przypisujemy stopnie utlenienia atomom wodoru  $+1$ , atomom tlenu  $-2$ , a stopień utlenienia węgla wyliczamy z równania  $2x + 2(+1) + 4(-2) = 0$ . Stąd  $x = 3$ , zatem:

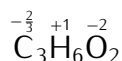


Aby dobrać stopnie utlenienia manganu i siarki w  $\text{MnSO}_4$  (stopień utlenienia tlenu uznajemy za równy  $-2$  zgodnie z regułą 6) należy zdawać sobie sprawę z faktu, iż jest to związek jono-

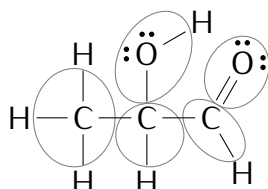
wy. Można zatem osobno rozpatrywać stopnie utlenienia atomów w kationie  $\text{Mn}^{2+}$  i anionie  $\text{SO}_4^{2-}$ . W celu obliczenia stopnia utlenienia siarki układamy równanie (zgodnie z regułą 3):  $x + 4(-2) = -2$ , stąd:  $x = 6$ . Dla kationu również stosujemy regułę 3 i bez żadnych obliczeń dostajemy stopień utlenienia manganu  $+2$ . Zatem:



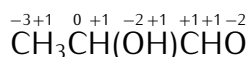
Aldehyd mlekowy  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$  jest dość złożonym związkiem, jednak zapisując wzór sumaryczny  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  możemy wykonać obliczenia analogicznie jak dla kwasu szczawiowego (zakładamy stopnie utlenienia wodoru  $+1$  i tlenu  $-2$ ):  $3x + 6(+1) + 2(-2) = 0$ . Stąd  $x = -\frac{2}{3}$ , zatem:



Ponownie, ułamkowy stopień utlenienia sugeruje, że w związku występują atomy węgla na różnych stopniach utlenienia. Aby to sprawdzić możemy posłużyć się metodą graficzną:

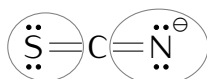


Jak widać stopnie utlenienia węgla wynoszą:  $-3$ ,  $0$  i  $+1$ , co daje średnią  $-\frac{2}{3}$ :



Ostatni przykład może sprawiać trudności, gdyż znamy jedynie stopień utlenienia potasu (reguła 7). Ponieważ jest to związek jonowy możemy osobno rozważać stopnie utlenienia w jonie  $\text{SCN}^-$ . Posłużymy się metodą graficzną. W tym celu należy rozrysować wzór Lewisa, ale jak pamiętamy z przykładu 1.17 można to zrobić na kilka sposobów. Kolejna trudność polega na tym, że w większości układów okresowych elektroujemności węgla i siarki podawane są jako  $2,5$ . Dokładniejsze wartości wskazują na to, że elektroujemność siarki jest jednak nieznacznie większa:  $\chi_{\text{C}} = 2,55$ ,  $\chi_{\text{S}} = 2,58$ .

Rozważmy zatem dwa najbardziej prawdopodobne wzory:



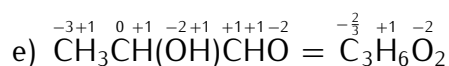
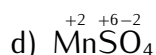
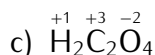
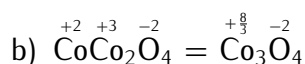
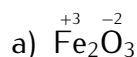
W obu przypadkach otrzymujemy identyczne wartości stopni utlenienia, zatem:



Uwaga. Stosując założenie, że  $\chi_C = \chi_S$  otrzymamy inne wyniki:



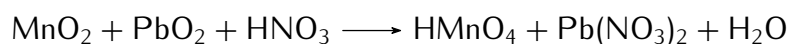
**Odpowiedź:**



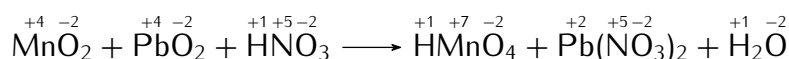
Bilansowanie reakcji redoksowych metodą stopni utlenienia zostanie omówione na kilku przykładach.

#### Przykład 4.4: Bilansowanie równania reakcji redoks metodą stopni utlenienia.

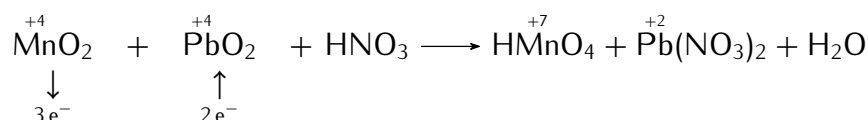
Zbilansuj podane równanie reakcji chemicznej:



**Rozwiązanie:** Zadanie rozpoczynamy od dobrania stopni utlenienia dla wszystkich atomów po obu stronach równania reakcji:

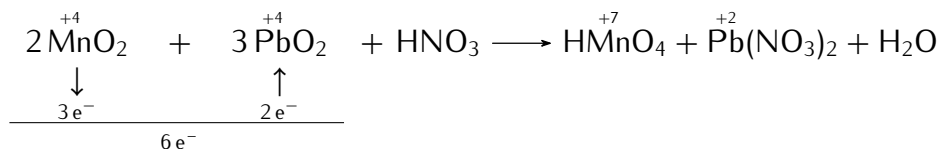


Następnym etapem jest wyszukanie wśród związków biorących udział w reakcji utleniacza i reduktora oraz stwierdzenie, w jaki sposób zmienia się stopień utlenienia atomów wchodzących w ich skład. Można to zapisać w podany niżej sposób (stopnie utlenienia atomów, które ich nie zmieniają pomijamy):

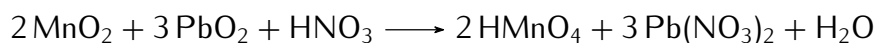


W rozważanym przykładzie reduktorem jest ditlenek manganu. Wchodzący w jego skład atom manganu zmienia stopień utlenienia z +4 na +7. Odpowiada to oddaniu przez atom manganu 3 elektronów (strzałka skierowana w dół). Utleniaczem jest natomiast ditlenek ołowiu. Ołów zmienia stopień utlenienia z +4 na +2, co odpowiada pobraniu 2 elektronów (strzałka skierowana w górę).

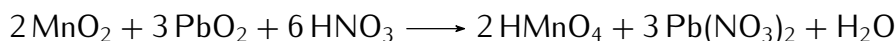
W kolejnym etapie należy zbilansować przepływ elektronów, czyli dopisać takie współczynniki przy cząsteczkach utleniacza i reduktora, by liczba elektronów oddanych była równa liczbie elektronów pobranych. Szukamy przy tym najniższych liczb, które zapewnią zbilansowanie oddanych i pobranych elektronów. Sprowadza się to do wyszukania najmniejszej wspólnej wielokrotności liczby oddanych i pobranych elektronów. W omawianym przypadku ta najmniejsza wspólna wielokrotność to 6. Następnie dzielimy najmniejszą wspólną wielokrotność przez liczbę oddawanych (przyjmowanych) elektronów i otrzymujemy w ten sposób liczbę cząsteczek reduktora (utleniacza). W naszym przykładzie przepływ elektronów zostanie zbilansowany, gdy w równaniu znajdą się 2 cząsteczki  $\text{MnO}_2$  ( $6\text{e}^-/3\text{e}^- = 2$ ) oraz 3 cząsteczki  $\text{PbO}_2$  ( $6\text{e}^-/2\text{e}^- = 3$ ).



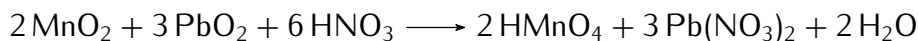
Przystępujemy do zbilansowania atomów reduktora i utleniacza po prawej stronie równania:



Liczymy pozostałe atomy metali i niemetalii (oprócz wodoru i tlenu). W przypadku bilansowanego równania są to atomy azotu. Po prawej stronie równania znajduje się ich 6 ( $3 \cdot 2$ ), zatem tyle samo należy dopisać po lewej stronie.

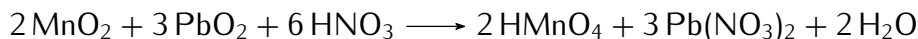


Bilansujemy atomy wodoru:



Liczymy atomy tlenu po obu stronach równania – jeżeli liczba atomów tlenu jest uzgodniona po obu stronach równania, to równanie jest zbilansowane. Jeżeli nie jest uzgodniona oznacza to na ogół, iż na którymś z poprzednich etapów popełniliśmy błąd i musimy sprawdzić obliczenia.

**Odpowiedź:**



**Przykład 4.5: Bilansowanie równania reakcji dysproporcjonowania metodą stopni utlenienia.**

Zbilansuj podane równanie reakcji dysproporcjonowania:



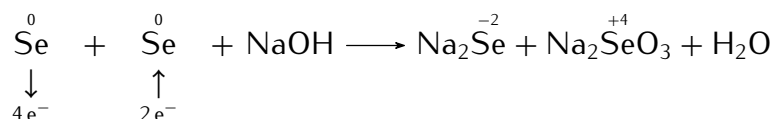
Reakcjami dysproporcjonowania nazywamy takie reakcje, w których ten sam pierwiastek ulega jednocześnie utlenianiu i redukcji, czyli wymiana elektronów zachodzi między atomami (cząsteczkami) tego samego pierwiastka (związku chemicznego).

### Rozwiązanie:

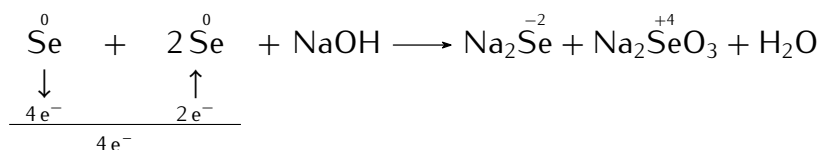
Przypisujemy stopnie utlenienia. W równaniu reakcji zaznaczono jedynie stopnie utlenienia dla atomów, które ulegają utlenieniu lub redukcji.



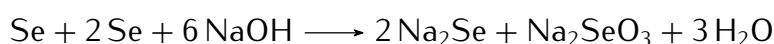
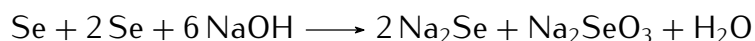
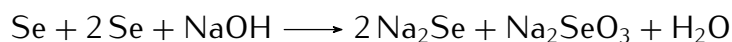
W podanej reakcji zarówno utleniaczem, jak i reduktorem jest selen. Żeby ułatwić sobie sporządzenie bilansu przepływu elektronów możemy reakcję zapisać w poniższy sposób:



Następnie przystępujemy do zbilansowania przepływu elektronów:



Dalej wykonujemy kolejne etapy bilansowania równania tak, jak w poprzednim przykładzie:



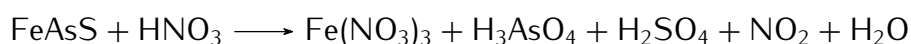
Na koniec sumujemy atomy selenu po lewej stronie.

### Odpowiedź:



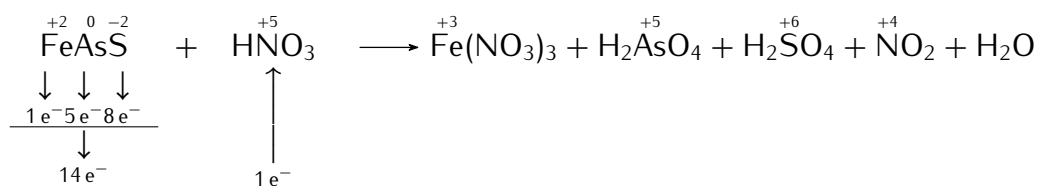
### Przykład 4.6: Bilansowanie równania reakcji roztwarzania metodą stopni utlenienia.

Zbilansuj podane równanie reakcji roztwarzania arsenopiryty w kwasie azotowym(V):

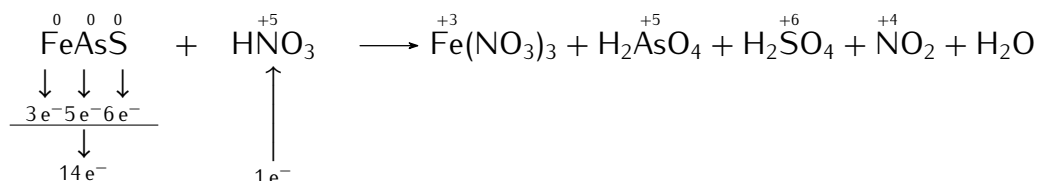


**Rozwiązanie:** Dobranie stopni utlenienia dla pierwiastków wchodzących w skład arsenopiryty może być nieco kłopotliwe. Warto jednak zauważyć, iż jakiegokolwiek stopnie utlenienia przypiszemy atomom wchodzącym w skład tego związku to, jeśli nie złamiemy podanych na wstępie rozdziału reguł, równanie będzie można zbilansować a wynik bilansowania będzie

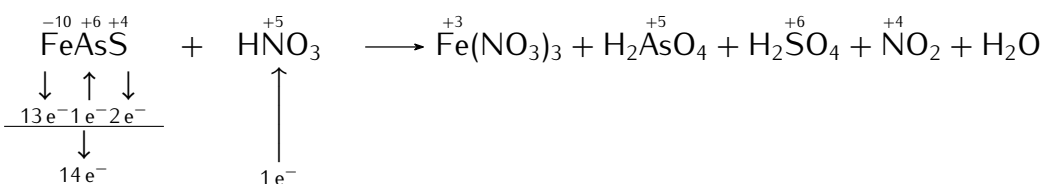
dokładnie ten sam. Popatrzmy:



lub

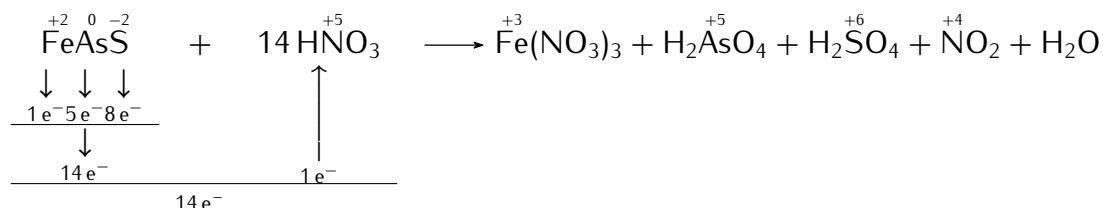


lub

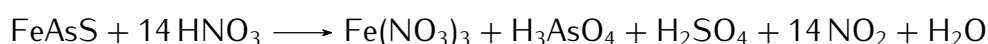


We wszystkich trzech przypadkach stwierdzamy, że arsenopirytyt ulega utlenieniu, a liczba oddanych elektronów wynosi 14. W kolejnych punktach dokończymy zatem bilansowanie tylko pierwszego rozpatrywanego przypadku.

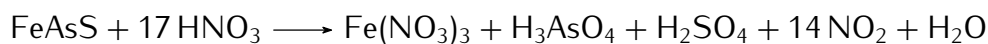
Bilansujemy liczbę cząsteczek utleniacza i reduktora po lewej stronie równania:



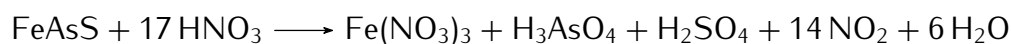
I po prawej stronie równania:



Liczymy atomy metali i niemetalów oprócz wodoru i tlenu, co zmusza nas do skorygowania liczby cząsteczek kwasu azotowego po lewej stronie równania:



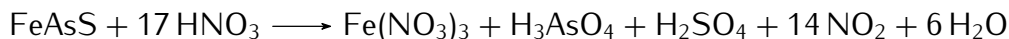
Liczymy atomy wodoru i wyrównujemy ich liczbę po obu stronach równania dopisując odpowiednią liczbę cząsteczek wody:



Zauważmy, że nie wolno nam zmieniać liczby cząsteczek kwasu ortoarsenowego(v), czy siarkowego(vi) w celu zbilansowania atomów wodoru, gdyż naruszymy w ten sposób bilans cząsteczek utlenionych i zredukowanych po prawej stronie równania.

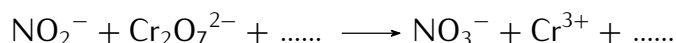
Na koniec sprawdzamy liczbę atomów tlenu po obu stronach równania.

**Odpowiedź:**



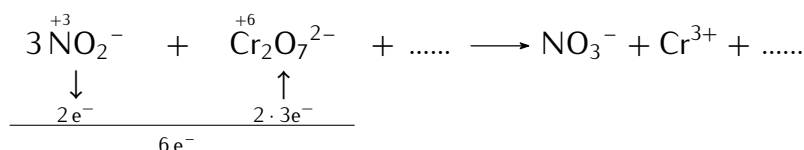
**Przykład 4.7: Bilansowanie oraz dobór środowiska w jonowych równaniach reakcji redok-sowych metodą stopni utlenienia.**

Zbilansuj i dobierz środowisko równania reakcji w postaci jonowej:

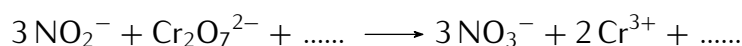


Dla równań zapisanych w postaci jonowej oprócz bilansu poszczególnych atomów należy zawsze wykonać bilans ładunku równania, tzn. należy sprawdzić czy sumaryczny ładunek jonów po lewej stronie równania jest równy sumarycznemu ładunkowi jonów po prawej stronie równania.

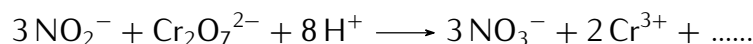
**Rozwiązanie:** Przypisujemy stopnie utlenienia, ustalamy liczbę oddanych i pobranych elektronów oraz bilansujemy utleniacz i reduktor po lewej stronie równania.



Dopisujemy współczynniki przy produktach utlenienia i redukcji:

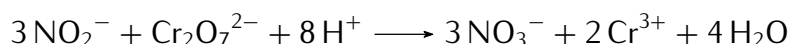


Przystępujemy do zbilansowania ładunków. Sumaryczny ładunek lewej strony równania wynosi  $3(-1) + (-2) = -5$ , a sumaryczny ładunek prawej strony równania  $3(-1) + 2(+3) = 3$ . W celu wyrównania ładunków należy dodać do lewej strony równania  $3 - (-5) = 8$  ładunków dodatnich – jonów  $\text{H}^+$  lub  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



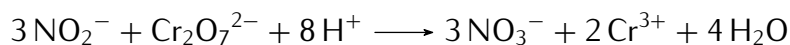
W celu zbilansowania zapisanego jonowo równania reakcji przebiegającej w roztworze wodnym, można dopisywać do obu stron równania wyłącznie jony  $\text{H}^+$  (lub  $\text{H}_3\text{O}^+$ ),  $\text{OH}^-$  oraz cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wyrównamy teraz liczbę atomów wodoru po obu stronach równania dopisując do prawej strony równania odpowiednią liczbę cząsteczek wody.

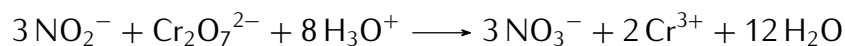


Na koniec sprawdzamy liczbę atomów tlenu.

**Odpowiedź:**



lub

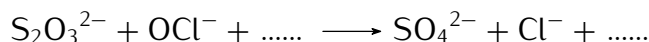


### Metoda równań połówkowych

Metoda opisana w niniejszym rozdziale ma tę zaletę, iż nie potrzeba tu umiejętności dobierania stopni utlenienia, aby zbilansować równanie. Stosuje się ją głównie do bilansowania reakcji zapisanych w postaci jonowej, choć podobnie jak każda inna metoda nadaje się do bilansowania wszystkich typów reakcji. Ponadto dla zbilansowanych równań reakcji połówkowych można odczytać w tablicach wartości potencjałów normalnych i przewidywać, w jakim kierunku zachodzi przemiana w odpowiednim ogniwie lub w probówce.

**Przykład 4.8: Bilansowanie oraz dobór środowiska w równaniu reakcji redoks w postaci jonowej metodą równań połówkowych.**

Zbilansuj i dobierz środowisko dla podanego w postaci jonowej równania reakcji:

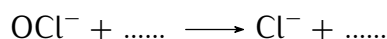


**Rozwiązanie:** Bilansowanie metodą równań połówkowych zaczynamy od podzielenia zapisu reakcji na dwa tzw. połówkowe równania, które będziemy uzupełniać niezależnie:

- utlenienie:



- redukcja:



Kolejnym etapem jest zbilansowanie obu równań połówkowych dopuszczając użycie elektronów. Wygodnie jest posługiwanie się schematem:

1. pierwiastki nie będące tlenem i wodorem
2. bilans atomów tlenu poprzez wstawienie cząsteczek wody
3. bilans atomów wodoru za pomocą jonów  $\text{H}^+$
4. bilans ładunku za pomocą elektronów

Powyższy schemat stosujemy kolejno do reakcji utleniania i redukcji.



Utlenianie:

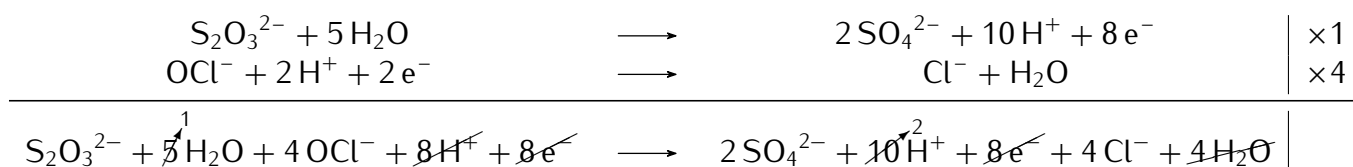
1.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \dots \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \dots$
2.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + \dots \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \dots$
3.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + \dots \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + \dots$
4.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$

Wyjaśnimy dokładniej punkt 4. Ładunek jonu tiosiarczanowego ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) po lewej stronie równania 3. wynosi  $-2$ . Po prawej stronie tego równania mamy  $2 \cdot (-2) + 10 \cdot (+1) = +6$ . Aby otrzymać ładunek taki, jak po lewej (czyli  $-2$ ) musimy po prawej stronie dodać osiem ujemnie naładowanych elektronów ( $6 - 8 = -2$ ).

Redukcja:

1.  $\text{OCl}^- + \dots \longrightarrow \text{Cl}^- + \dots$
2.  $\text{OCl}^- + \dots \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \dots$
3.  $\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ + \dots \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \dots$
4.  $\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Teraz, mając obie reakcje półokowe zbilansowane dodajemy je do siebie z takimi mnożnikami, aby elektrony uległy uproszczeniu. W naszym przypadku równanie utleniania dostarcza 8 elektronów, a równanie redukcji pobiera tylko dwa, więc należy je pomnożyć przez 4. Zatem równanie utlenienia dodajemy do równania redukcji przemnożonego przez 4. Dodawanie przeprowadzamy stronami:



Czyli ostatecznie, po uproszczeniach:



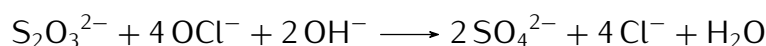
**Odpowiedź:**



lub



lub



## Metoda algebraiczna

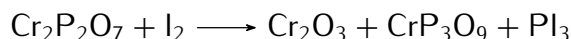
Jest to metoda, która z chemią ma niewiele wspólnego. Wymaga natomiast umiejętności sprawnego rozwiązywania układów równań z wieloma niewiadomymi. Można ją stosować w przypadku, gdy inne (mniej pracochłonne metody) zawodzą. Metoda algebraiczna wymaga jednak, aby wszystkie substraty i produkty reakcji były znane.

W metodzie tej można również dobierać współczynniki dla reagentów jonowych robiąc bilans ładunku (tzw. dobór środowiska – kwasowe lub zasadowe). Ograniczeniem jest fakt, że podane reagenty powinny dawać tylko jedną możliwość reakcji, w przypadku gdy możliwych jest więcej reakcji pomiędzy reagentami wynik jest nieokreślony. Brak choćby jednego z reagentów uniemożliwia uzyskanie dobrego wyniku.

Metoda ma tę istotną zaletę, że jeśli reagent znajduje się po złej stronie równania, to jego współczynnik będzie ujemny.

### Przykład 4.9: Bilansowanie równania reakcji redoks metodą algebraiczną.

Zbilansuj reakcję:



**Rozwiązanie:** Oznaczamy współczynniki stechiometryczne wszystkich związków występujących w tym równaniu jako kolejne niewiadome:



Układamy równania bilansujące poszczególne rodzaje atomów występujących w równaniu:

$$\text{Cr} : 2a = 2c + d$$

$$\text{P} : 2a = 3d + e$$

$$\text{O} : 7a = 3c + 9d$$

$$\text{I} : 2b = 3e$$

Otrzymaliśmy w ten sposób układ czterech równań z pięcioma niewiadomymi. Aby umożliwić rozwiązanie problemu dokonujemy założenia  $a = 1$ . Nasz układ równań wygląda zatem następująco:

$$\begin{cases} 2a = 2c + d \\ 2a = 3d + e \\ 7a = 3c + 9d \\ 2b = 3e \\ a = 1 \end{cases}$$

Podstawiając ostatnie równanie do pozostałych:

$$2 = 2c + d \quad 2 = 3d + e \quad 7 = 3c + 9d \quad 2b = 3e$$

Wybierzmy dwa z powyższych równań:

$$2 = 2c + d \quad 7 = 3c + 9d$$

Z pierwszego równania wiemy, że  $c = \frac{2-d}{2}$ . Po wstawieniu do równania drugiego dostajemy:

$$7 = 3 \left( \frac{2-d}{2} \right) + 9d = 3 - \frac{3}{2}d + 9d = 3 + \frac{15}{2}d$$

Stąd:

$$d = \frac{8}{15}$$

$$c = 1 - \frac{d}{2} = 1 - \frac{4}{15} = \frac{11}{15}$$

Ponadto:

$$2 = 3d + e$$

$$e = 2 - 3d = 2 - 3 \cdot \frac{8}{15} = \frac{2}{5}$$

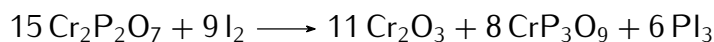
Ostatnią niewiadomą jest  $b$ :

$$b = \frac{3}{2}e = \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{5} = \frac{3}{5}$$

Mnożąc wszystkie współczynniki przez 15 dostajemy:

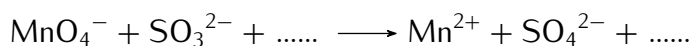
$$a = 15 \quad b = 9 \quad c = 11 \quad d = 8 \quad e = 6$$

**Odpowiedź:**

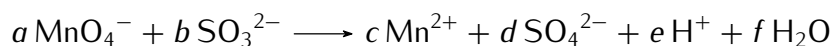


**Przykład 4.10:** Bilansowanie reakcji redoks z udziałem jonów i doбором środowiska metodą algebraiczną.

Dobierz współczynniki oraz środowisko dla reakcji:



**Rozwiązanie:** Stosujemy metodę algebraiczną i dopisujemy dodatkowo  $\text{H}^+$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Jeśli coś będzie niepotrzebne, to współczynnik wyjdzie zerowy.



Konstruujemy układ równań ( $q$  oznacza bilans ładunku):

$$\text{Mn} : a = c$$

$$\text{O} : 4a + 3b = 4d + f$$

$$S : b = d$$

$$H : 0 = e + 2f$$

$$q : -a - 2b = 2c - 2d + e$$

Mamy więc pięć równań z sześcioma niewiadomymi. Aby rozwiązać ten układ założymy, że  $a = 1$ :

$$a = c = 1$$

Rozważmy bilans ładunku podstawiając  $b = d$  oraz  $a = c = 1$ :

$$-1 - 2d = 2 - 2d + e$$

$$e = -3$$

Stąd od razu:

$$2f = -e = 3$$

$$f = \frac{3}{2}$$

Korzystając z bilansu atomów tlenu i podstawiając to, co zostało już wyznaczone dostajemy:

$$4 + 3b = 4b + \frac{3}{2}$$

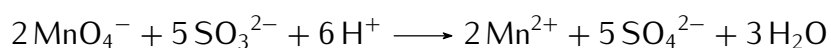
$$b = 4 - \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$$

Skoro  $b = d$  mamy zatem:

$$a = 1 \quad b = \frac{5}{2} \quad c = 1 \quad d = \frac{5}{2} \quad e = -3 \quad f = \frac{3}{2}$$

Współczynnik  $e$  jest ujemny, zatem reagent  $H^+$  powinien się znaleźć po drugiej stronie równania (jako substrat). Aby uzyskać współczynniki całkowite, to całość należy jeszcze pomnożyć przez dwa.

**Odpowiedź:**



## 4.3 Stechiometria reakcji chemicznych

### 4.3.1 Obliczenia ilości substratów i produktów na podstawie równań reakcji chemicznych

Jak już wspomniano zbilansowane równanie reakcji chemicznej zawiera informacje nie tylko o ilościowych zmianach zachodzących w układzie, ale również o ilościach reagujących bądź powstających substancji. Na podstawie zbilansowanego równania reakcji chemicznej można zatem

przewidywać zużycie substratów lub ilość produktów powstających w wyniku przebiegającej reakcji. Ilości te można wyliczać w jednostkach liczności (mole), masy (gramy, kilogramy, miligramy, tony i inne), a w przypadku gazów lub roztworów w jednostkach objętości (metry, decymetry, centymetry sześcienne, litry, mililitry i inne).

**Przykład 4.11: Obliczanie ilości (masy) substratu.**

Ile gramów  $\text{AgNO}_3$  należy dodać do roztworu zawierającego 2,15 g  $\text{HCl}$ , aby całkowicie wytrącić z tego roztworu jony chlorkowe w postaci  $\text{AgCl}$ ?

**Rozwiązanie:** Układamy i bilansujemy równanie reakcji opisanej w zadaniu:



Wyznaczamy masy molowe substratów posługując się masami atomowymi poszczególnych pierwiastków:

$$M_{\text{AgNO}_3} = 169,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{HCl}} = 36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Jako, że na jeden mol kwasu solnego zużywany jest jeden mol azotanu(v) srebra, to stosunek wagowy substratów znajdujemy jako:

$$\frac{m_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{HCl}}} = \frac{M_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{HCl}}}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych dostajemy:

$$\frac{m_{\text{AgNO}_3}}{2,15 \text{ g}} = \frac{169,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

Co można również zapisać w postaci proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 36,46 \text{ g HCl} & \text{—} & 169,87 \text{ g AgNO}_3 \\ 2,15 \text{ g HCl} & \text{—} & m_{\text{AgNO}_3} \end{array}$$

Niezależnie od zapisu otrzymujemy wynik:

$$m_{\text{AgNO}_3} = 10,017\,019 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** W celu całkowitego wytrącenia chlorków z roztworu  $\text{HCl}$  należy do niego dodać 10,0 g azotanu(v) srebra.

**Przykład 4.12: Obliczanie ilości (objętości) produktu.**

Ile  $\text{dm}^3$  chloru (w warunkach normalnych) można otrzymać w wyniku działania stężonego kwasu solnego na 10,0 g  $\text{KMnO}_4$ ?

**Rozwiązanie:** Układamy i bilansujemy równanie reakcji:



Obliczmy liczbę moli cząsteczek zawartą w 10,0 g  $\text{KMnO}_4$ :

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{m}{M} = \frac{10,0 \text{ g}}{158,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,063\,279 \text{ mol}$$

Ze stechiometrii reakcji wynika, że z 2 mol manganianu(VII) potasu powstaje 5 mol chloru, zatem:

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4} = 0,158\,198 \text{ mol}$$

Zakładając przybliżenie gazu doskonałego znajdujemy objętość jako:

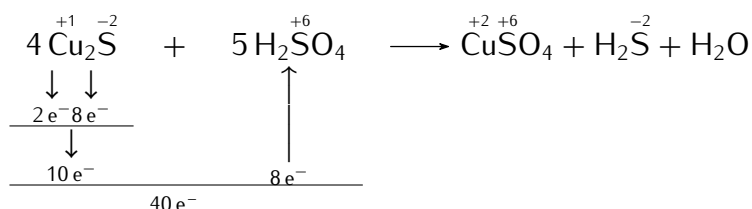
$$V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} V^\ominus = 0,158\,198 \text{ mol} \cdot 22,71 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} = 3,592\,672 \text{ dm}^3$$

**Odpowiedź:** W reakcji 10,0 g manganianu(VII) potasu z kwasem solnym można otrzymać 3,59 dm<sup>3</sup> chloru.

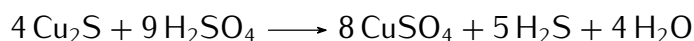
#### Przykład 4.13: Obliczanie ilości (masy i zawartości w próbce) substratu.

1,00 g próbki zawierającej siarczek miedzi(I) ogrzano z kwasem siarkowym. Otrzymano 160 cm<sup>3</sup> siarkowodoru (pod ciśnieniem 1013,25 hPa w temperaturze 27,0 °C). Zakładając, że cały siarczek miedzi(I) przereagował obliczyć jego procentową zawartość w badanej próbce.

**Rozwiązanie:** Rozpoczynamy od równania zachodzącej reakcji. Aby je zbilansować wygodnie jest przyjąć, że siarczki utleniają się do siarczanów(VI), kwas siarkowy(VI) redukuje się do siarczków:



Następnie uzupełniamy pozostałe współczynniki korygując ilość cząsteczek kwasu siarkowego(VI) (po prawej stronie reakcji jest 8 reszt  $\text{SO}_4^{2-}$ , z czego 4 powstają w wyniku utlenienia siarczków, zatem kolejne 4 muszą pochodzić od kwasu):



Z równania Clapeyrona  $pV = nRT$  wyliczamy ilość moli siarkowodoru:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{pV}{RT} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot 160 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}} \cdot 300,15 \text{ K}} = 0,006\,496 \text{ mol}$$

Ponieważ z 4 mol  $\text{Cu}_2\text{S}$  powstaje 5 mol  $\text{H}_2\text{S}$ , to:

$$n_{\text{Cu}_2\text{S}} = \frac{4}{5} n_{\text{H}_2\text{S}} = 0,005\,197 \text{ mol}$$

Tym samym masa siarczku miedzi(I) to:

$$m_{\text{Cu}_2\text{S}} = n_{\text{Cu}_2\text{S}} M_{\text{Cu}_2\text{S}} = 0,005\,197 \text{ mol} \cdot 159,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,827\,203 \text{ g}$$

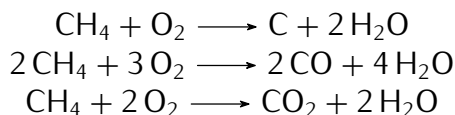
A jego zawartość procentowa w próbce wynosi:

$$\% \text{Cu}_2\text{S} = \frac{0,827\,203 \text{ g}}{1,00 \text{ g}} \cdot 100 \% = 82,720\,308 \%$$

**Odpowiedź:** Próbka zawiera 82,72 % wagowych siarczku miedzi(I).

### 4.3.2 Reakcje równoległe i reakcje mieszanin

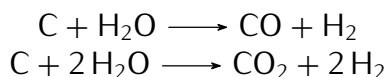
Reakcje równoległe (współbieżne, jednoczesne) mają miejsce, gdy te same substraty mogą reagować dając różne produkty. Reakcje równoległe zachodzą np. w trakcie spalania substancji organicznych z utworzeniem węgla (tzw. sadzy), tlenku lub ditlenku węgla:



Jeżeli jedna z reakcji zdecydowanie przeważa, mówimy o reakcji głównej i reakcjach ubocznych (również produktach głównych i ubocznych). Odpowiednio dobierając warunki, w których przebiega reakcja chemiczna (pH, ciśnienie, temperatura, stężenie) możemy uzyskać przewagę określonego, najbardziej pożądanego produktu.

#### Przykład 4.14: Obliczanie ilości (masy i objętości) substratów i produktów w reakcjach biegnących równoległe.

W przemysłowym procesie zgazowywania węgla parą wodną, z 2,00 Mg (ton) węgla otrzymano  $5,00 \cdot 10^3 \text{ m}^3$  wodoru (objętość mierzona w temperaturze  $20,0^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem 1013,25 hPa). Obliczyć ile ton pary wodnej zużyto do reakcji oraz objętość otrzymanego ditlenku węgla i tlenku węgla (mierzone w tych samych warunkach, co wodór). Równania reakcji zachodzących w procesie:



**Rozwiązanie:** Oznaczmy liczbę moli węgla reagującą według równania pierwszego jako  $x$ , a według drugiego jako  $y$ . Całkowitą masę węgla ( $2,00 \text{ Mg} = 2000 \text{ kg}$ ) możemy wyrazić jako (masa molowa węgla to  $M_{\text{C}} = 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,012\,011 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ):

$$0,012\,011x + 0,012\,011y = 2000$$

Objętość molowa gazu doskonałego w podanych warunkach wynosi:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}} = 0,024\,054 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Zatem sumaryczną objętość wodoru możemy wyrazić jako:

$$0,024\,054x + 2 \cdot 0,024\,054y = 5000$$

Dostajemy zatem do rozwiązania układ równań:

$$\begin{cases} 0,012\,011(x + y) = 2000 \\ 0,024\,054(x + 2y) = 5000 \end{cases}$$

Po jego rozwiązaniu otrzymujemy:

$$x = 125\,156 \text{ mol} \quad y = 41\,372 \text{ mol}$$

Możemy teraz obliczyć szukane wartości:

$$V_{\text{CO}} = x V_m = 125\,156 \text{ mol} \cdot 0,024\,054 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 3010,50 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{CO}_2} = y V_m = 41\,372 \text{ mol} \cdot 0,024\,054 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 995,16 \text{ m}^3$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (x + 2y) M_{\text{H}_2\text{O}} = 207\,900 \text{ mol} \cdot 18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3\,745\,318 \text{ g}$$

Masę wody można również obliczyć szybciej zauważając, że dla każdej kombinacji tych dwóch reakcji  $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2}$ , zatem:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5000 \text{ m}^3}{0,024\,054 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} \cdot 0,018\,015 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 3774,70 \text{ kg} = 3,74 \text{ Mg}$$

Nieznaczna różnica w otrzymanych wartościach wynika z zastosowanych zaokrągleń.

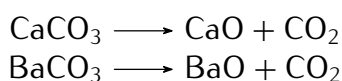
**Odpowiedź:** W procesie użyto 3,75 Mg (tony) pary wodnej oraz wytworzono 3010 m<sup>3</sup> tlenku węgla i 995 m<sup>3</sup> ditlenku węgla.

Podobny sposób rozwiązywania problemu stosujemy, gdy należy wyznaczyć skład mieszaniny związków na podstawie reakcji chemicznych, którym ta mieszanina ulega.

#### Przykład 4.15: Obliczanie ilości (masy i udziału w próbce) substratów reakcji biegnących równolegle.

Po wyprężeniu mieszaniny węglanów wapnia i baru stwierdzono, że masa mieszaniny zmniejszyła się o  $\frac{1}{4}$ . Obliczyć procent wagowy węglanu wapnia i węglanu baru w mieszaninie.

**Rozwiązanie:** Ubytek masy mieszaniny spowodowany jest reakcjami rozkładu węglanów:



Zatem po reakcji mieszanina składa się z tlenków baru i wapnia i jest lżejsza o masę wy-



tworzonego w obu reakcjach ditlenku węgla. Masy molowe substratów i ditlenku węgla to:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{BaCO}_3} = 197,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{CO}_2} = 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Oznaczmy liczbę moli węglanu wapnia w mieszaninie jako  $x$  i węglanu baru jako  $y$  i załóżmy, że masa mieszaniny to 100 g (skład procentowy nie zależy od ilości mieszaniny). Zatem:

$$100,09x + 197,34y = 100$$

Wiemy, że masa ditlenku węgla to  $\frac{1}{4}$  masy mieszaniny, czyli 25 g. Skoro liczba moli odpowiednich węglanów jest równa liczbie moli wytworzonego w danej reakcji gazu, to:

$$44,01x + 44,01y = 25$$

Otrzymujemy układ równań:

$$\begin{cases} 100,09x + 197,34y = 100 \\ 44,01x + 44,01y = 25 \end{cases}$$

Po rozwiązaniu otrzymujemy:

$$x = 0,124\,417 \text{ mol} \quad y = 0,443\,636 \text{ mol}$$

Co odpowiada masom węglanów:

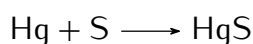
$$m_{\text{CaCO}_3} = xM_{\text{CaCO}_3} = 12,453 \text{ g} \quad m_{\text{BaCO}_3} = yM_{\text{BaCO}_3} = 87,547 \text{ g}$$

Jako, że są to masy przypadające na 100 g mieszaniny, to są one równoważne udziałowi procentowemu.

**Odpowiedź:** Mieszanina węglanów składa się z 12,45 % węglanu wapnia i 87,55 % węglanu baru.

### 4.3.3 Niestechiometryczne ilości reagentów

Prowadząc obliczenia na podstawie równań reakcji chemicznych należy zwracać uwagę na to, czy jeden z użytych substratów nie limituje ilości otrzymywanego produktu. Jeżeli do reakcji rtęci z siarką, która przebiega według poniższego równania:



użyjemy 201 g rtęci (1 mol) oraz 32 g siarki (1 mol), to zgodnie z prawem zachowania masy w wyniku reakcji otrzymamy 233 g siarczku rtęci(II) (1 mol). Nie oznacza to jednak, że po zmieszaniu 201 g rtęci i 500 g siarki otrzymamy 701 g siarczku rtęci(II)! Podobnie jak w pierwszym przypadku otrzymamy 233 g tego związku, ponieważ po przereagowaniu całej rtęci (201 g) i 32 g siarki reakcja się zatrzyma i pozostała siarka nie weźmie udziału w reakcji. Mówimy w takim przypadku, że siarki użyto w nadmiarze w stosunku do rtęci. W wyniku reakcji 201 g rtęci i 500 g siarki otrzyma-

my zatem mieszaninę składającą się z 233 g siarczku rtęci(II) i 478 g siarki ( $500\text{ g} - 32\text{ g} = 478\text{ g}$ ). Masa powstającego siarczku rtęci(II) jest tu określona (limitowana) ilością użytej rtęci.

**Przykład 4.16: Obliczanie ilości (masy) produktów i pozostających w nadmiarze substratów, w reakcjach o niestechiometrycznym stosunku reagentów.**

Kawałek cynku o wadze 32,0 g wrzucono do zlewki z wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) zawierającej 32,0 g tego kwasu i ogrzewano do momentu gdy przestał wydzielać się wodór. Następnie zawartość tej zlewki odparowano do sucha. Ile gramów siarczanu(VI) cynku otrzymano w ten sposób? Ile ważyła sucha pozostałość znajdująca się w zlewce?

**Rozwiązanie:** Rozpoczynamy od zapisania równania reakcji i wyliczenia mas molowych:



$$M_{\text{Zn}} = 65,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{ZnSO}_4} = 161,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Według równania substraty reagują w stosunku molowym 1 : 1, zatem wystarczy wyznaczyć liczby moli substratów, aby określić, czy któryś z nich został użyty w nadmiarze.

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = 0,489\,222\text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 0,326\,264\text{ mol}$$

Widać zatem, że to ilość kwasu siarkowego(VI) będzie decydowała o ilości powstałego produktu. Obliczamy masę otrzymanego siarczanu(VI) cynku z ilości zużytego kwasu siarkowego(VI) (cynk nie przereaguje całkowicie):

$$m_{\text{ZnSO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{ZnSO}_4} = 0,326\,264\text{ mol} \cdot 161,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 52,675\text{ g}$$

Masa cynku pozostałego po reakcji wynosi:

$$m'_{\text{Zn}} = m_{\text{Zn}} - n_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{Zn}} = 32,0\text{ g} - 0,326\text{ mol} \cdot 65,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 10,659\text{ g}$$

Sucha pozostałość w zlewce składa się z siarczanu(VI) cynku oraz z nadmiaru cynku, który nie przereagował z powodu niedostatecznej ilości kwasu siarkowego(VI):

$$m_s = m_{\text{ZnSO}_4} + m'_{\text{Zn}} = 52,675\text{ g} + 10,659\text{ g} = 63,334\text{ g}$$

**Odpowiedź:** W reakcji otrzymano 52,7 g siarczanu(VI) cynku, a masa suchej pozostałości w zlewce wynosiła 63,3 g.

#### 4.3.4 Wydajność reakcji

W poprzednich podrozdziałach w trakcie rozwiązywania problemów zakładano, iż zachodzące reakcje przebiegają ilościowo, czyli stan początkowy to zmieszane substraty, a stan końcowy to

wyłącznie produkty określonej reakcji. W rzeczywistości na ogół niemożliwe jest uzyskanie masy produktów przewidzianej równaniem reakcji. Dzieje się tak z kilku powodów:

- Reakcja nie przebiega do momentu wyczerpania substratów, gdyż jest to reakcja odwracalna. Oznacza to, iż po wytworzeniu z substratów pewnej ilości produktów zaczynają one również ze sobą reagować odtwarzając substraty. W wyniku reakcji otrzymujemy mieszaninę składającą się z substratów i produktów reakcji (patrz rozdział 5).
- Interesująca nas reakcja i jej produkty nie jest jedyną reakcją, której ulegają substraty (patrz rozdział 4.3.2).
- W wyniku operacji takich jak sączenie, destylacja, krystalizacja, które musimy wykonać, aby wyizolować ze środowiska reakcji interesujący nas produkt, tracimy część produktu.

Wymienione zjawiska składają się na to, iż ilość produktu, którą otrzymujemy ostatecznie w wyniku reakcji jest mniejsza od ilości przewidzianej równaniem reakcji. Tę rzeczywistą ilość produktu otrzymaną w określonych warunkach prowadzenia reakcji nazywamy rzeczywistą wydajnością reakcji. Ilość produktu przewidzianą równaniem reakcji nazywamy wydajnością teoretyczną. Obie wydajności obliczamy dla danej ilości substratu. Należy wobec tego zauważyć, że w przykładach z poprzednich podrozdziałów obliczano wydajności teoretyczne produktów lub teoretyczne zapotrzebowanie substratów. W celu uniezależnienia wartości wydajności reakcji od ilości substratu, podajemy dla reakcji prowadzonej w określonych warunkach wydajność procentową ( $Y$  od ang. *yield* – ‘wydajność’), którą można obliczyć w następujący sposób:

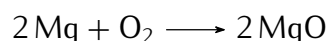
$$Y = \frac{\text{wydajność rzeczywista}}{\text{wydajność teoretyczna}} \cdot 100\%$$

przy czym obie wydajności (rzeczywista i teoretyczna) w powyższym równaniu, są wyznaczone, bądź obliczone dla tej samej ilości substratu. Procentowa wydajność reakcji stanowi ważną informację na temat przebiegu reakcji. Jeżeli wartość ta jest bliska 100% można oczekiwać, że uzyskanie produktu nie będzie sprawiało większych trudności. Jeżeli wydajność reakcji jest niska – np. 15%, należy się spodziewać większej czasochłonności i kosztów prowadzenia procesu.

**Przykład 4.17: Obliczanie ilości (masy i udziału w mieszaninie poreakcyjnej) substratu, który nie przereagował całkowicie.**

Próbkę magnezu o masie 20,0 g spalono w atmosferze tlenu. Po spaleniu masa próbki wynosiła 32,0 gramy. Obliczyć jaki procent magnezu nie uległ reakcji.

**Rozwiązanie:** Równanie reakcji spalania:

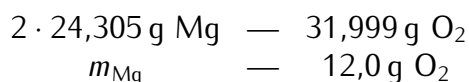


Z równania reakcji wynika, że wzrost masy próbki jest spowodowany przyłączeniem się tlenu. Zatem masa tlenu jaki wziął udział w reakcji to:

$$m_{\text{O}_2} = 32,0\text{ g} - 20,0\text{ g} = 12,0\text{ g}$$

Masę magnezu, który wziął udział w reakcji wyliczymy z proporcji, którą układamy na pod-

stawie równania reakcji:



$$m_{\text{Mg}} = 18,23 \text{ g}$$

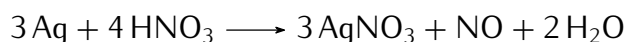
Stanowi to:

$$\frac{18,23 \text{ g}}{20,0 \text{ g}} \cdot 100 \% = 91,60 \%$$

**Odpowiedź:** 8,40 % początkowej ilości magnezu nie przereagowało z tlenem.

#### Przykład 4.18: Obliczanie wydajności procentowej reakcji.

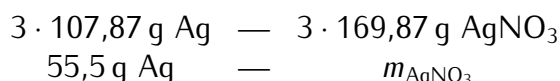
Oblicz wydajność procentową reakcji otrzymywania azotanu(v) srebra ze srebra i kwasu azotowego(v), jeżeli z 60,0 g srebra próby 925 otrzymano 75,0 g tego związku. Równanie reakcji:



**Rozwiązanie:** Wydajność rzeczywista azotanu srebra wynosi 75,0 g. W celu obliczenia wydajności procentowej należy najpierw wyznaczyć wydajność teoretyczną, czyli masę azotanu(v) srebra powstającą według równania reakcji z danej ilości srebra. Do reakcji użyto stopu srebra zawierającego 925 promili srebra (925 g srebra w 1000 g stopu). Czystego srebra użyto zatem:

$$m_{\text{Ag}} = 60,0 \cdot \frac{925}{1000} = 55,5 \text{ g}$$

Wydajność teoretyczną wyznaczamy z proporcji:



$$m_{\text{AgNO}_3} = 87,40 \text{ g}$$

Zatem wydajność procentowa wynosi:

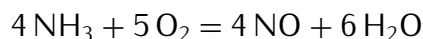
$$Y = \frac{75,0 \text{ g}}{87,40 \text{ g}} = 85,81 \%$$

**Odpowiedź:** Wydajność reakcji otrzymywania srebra wynosi 85,81 %.

#### Przykład 4.19: Obliczanie ilości (objętości) substratu przy zadanej ilości produktu oraz określonej wydajności reakcji.

Tlenek azotu NO otrzymuje się na skalę przemysłową w reakcji utlenienia amoniaku na katalizatorze platynowym w temperaturze powyżej 700 °C. Jakiej objętości amoniaku (w warunkach normalnych) należy użyć aby otrzymać 500 kg tlenku azotu, jeżeli wydajność procentowa reakcji wynosi 95,00 %?

**Rozwiązanie:** Równanie reakcji:



Masa tlenku azotu podana w zadaniu stanowi rzeczywistą wydajność produktu, który należy otrzymać. Obliczamy, jakiej wydajności teoretycznej tlenku azotu to odpowiada:

$$Y = \frac{m_r}{m_t} \cdot 100 \%$$

$$m_t = \frac{m_r}{Y} \cdot 100 \% = \frac{500 \text{ kg}}{95,00 \%} \cdot 100 \% = 526,32 \text{ kg}$$

Na podstawie równania reakcji wyznaczamy objętość amoniaku potrzebną do wytworzenia tej ilości tlenku azotu:

$$\begin{array}{ccc} 3 \cdot 0,022\,711 \text{ m}^3 \text{NH}_3 & \text{—} & 3 \cdot 0,030\,006 \text{ kg NO} \\ V_{\text{NH}_3} & \text{—} & 526,32 \text{ kg NO} \end{array}$$

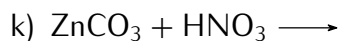
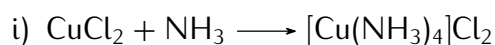
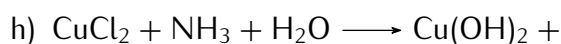
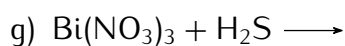
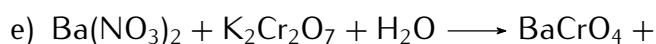
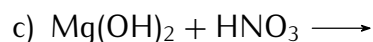
$$V_{\text{NH}_3} = 398,36 \text{ m}^3$$

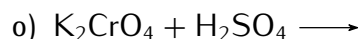
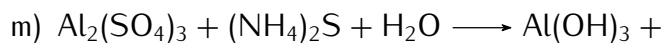
**Odpowiedź:** W celu otrzymania 500 kg tlenku azotu w reakcji katalitycznego spalania amoniaku przebiegającej z wydajnością 95,00 % należy użyć 398 m<sup>3</sup> amoniaku (warunki normalne).

## 4.4 Zadania

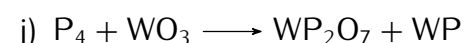
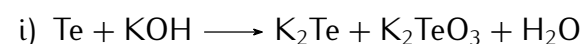
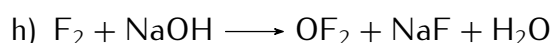
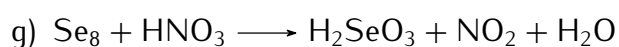
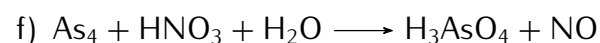
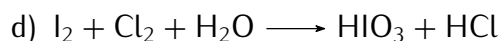
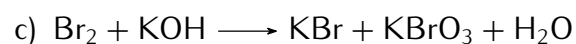
### Typy reakcji chemicznych

1. Uzupełnij i zbilansuj podane równania reakcji zachodzących bez zmiany stopni utlenienia oraz zapisz je w formie jonowej skróconej:

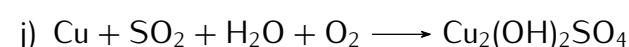
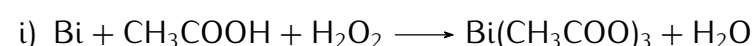
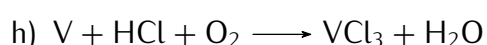
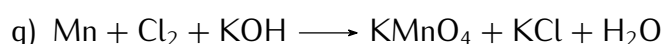
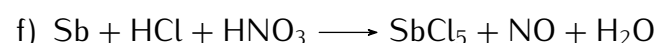
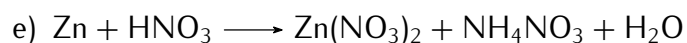
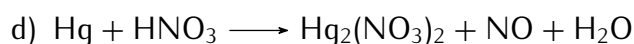
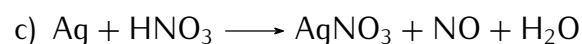
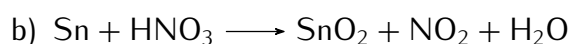
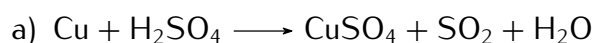




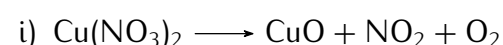
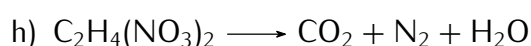
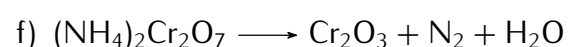
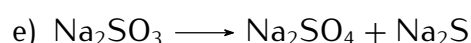
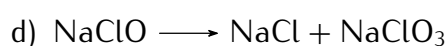
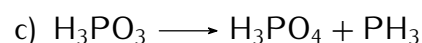
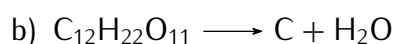
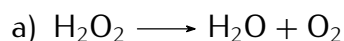
2. Zbilansuj reakcje redoks pierwiastkowych niemetalu i półmetali:

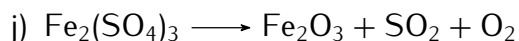


3. Zbilansuj reakcje utleniania metali:

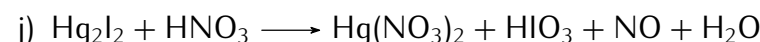
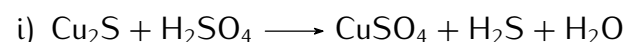
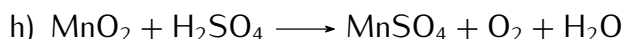
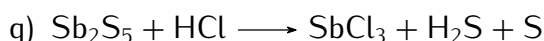
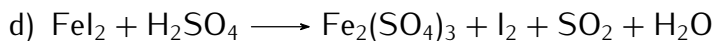
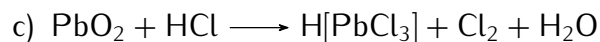
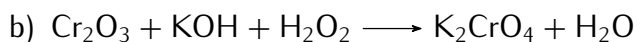
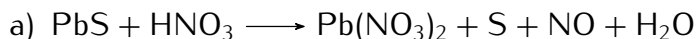


4. Zbilansuj reakcje rozkładu:

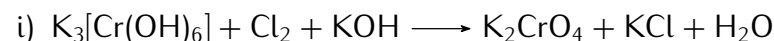
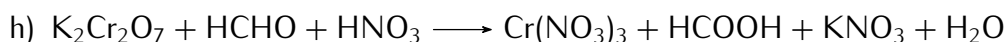
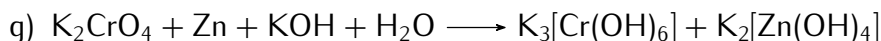
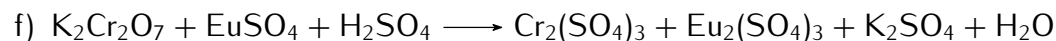
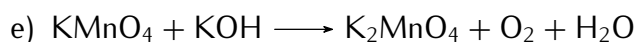
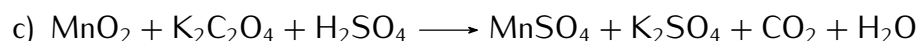
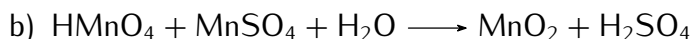




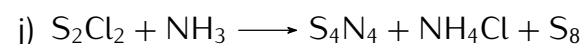
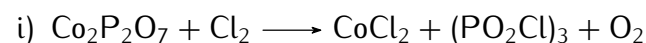
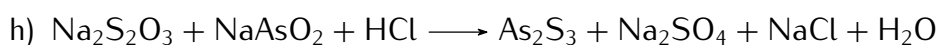
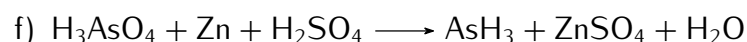
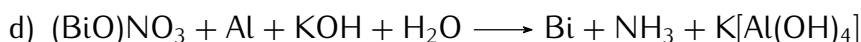
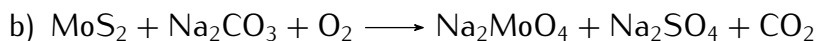
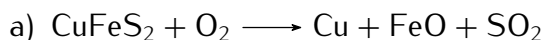
5. Zbilansuj reakcje roztwarzania:



6. Zbilansuj reakcje redoks związków chromu i manganu:



7. Zbilansuj poniższe reakcje redoks:



8. Uzupełnij i zbilansuj reakcje redoks związków manganu:

- a)  $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2$
- b)  $\text{MnO}_4^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- c)  $\text{MnO}_4^- + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}$
- d)  $\text{MnO}_4^- + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$
- e)  $\text{MnO}_4^- + \text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{Mn}^{2+}$
- f)  $\text{MnO}_4^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{MnO}_2$
- g)  $\text{MnO}_2 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+}$
- h)  $\text{Mn}^{2+} + \text{BiO}_3^- \longrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Bi}^{3+}$
- i)  $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 \longrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+}$
- j)  $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$

9. Uzupełnij i zbilansuj reakcje redoks związków chromu:

- a)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
- b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cr}^{3+}$
- c)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$
- d)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CrO}_5$
- e)  $\text{Cr}^{3+} + \text{BiO}_3^- \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+}$
- f)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- g)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{PO}_2^- \longrightarrow \text{CrO} + \text{PO}_4^{3-}$
- h)  $\text{CrO}_2 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2$
- i)  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- j)  $\text{CrF}_5 \longrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{CrO}_4^{2-} + \text{F}^-$

10. Uzupełnij i zbilansuj poniższe reakcje roztwarzania:

- a)  $\text{Hg} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{NO}$
- b)  $\text{Ag} + \text{CN}^- + \text{O}_2 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
- c)  $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2$
- d)  $\text{PbBr}_2 + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Br}_2 + \text{NO}$
- e)  $\text{FeCO}_3 + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$
- f)  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}$
- g)  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- \longrightarrow [\text{HgCl}_4]^{2-} + \text{NO}$
- h)  $\text{PtAs}_2 + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- \longrightarrow [\text{PtCl}_6]^{2-} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{NO}$
- i)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$
- j)  $\text{AgSCN} + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{NO}$

11. Uzupełnij i zbilansuj poniższe reakcje redoks:

- a)  $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^- + \text{BH}_4^- \longrightarrow \text{SbH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$
- b)  $\text{Am}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{AmO}_2^+ + \text{SO}_4^{2-}$



- c)  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Sb}^{3+} + \text{I}_2$
- d)  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2$
- e)  $\text{Au}^{3+} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Au} + \text{SO}_4^{2-}$
- f)  $\text{Au}^{3+} + \text{AsH}_3 \longrightarrow \text{Au} + \text{AsO}_3^{3-}$
- g)  $\text{UO}_2^{2+} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{U}^{4+} + \text{HCHO}$
- h)  $\text{ClO}_3^- + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$
- i)  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- j)  $[\text{PtCl}_6]^{2-} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{Pt}$

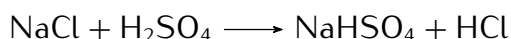
12. Ułóż i zbilansuj równania reakcji opisanych słownie poniżej:

- a) Ortofosforan(v) sodu wytrąca z roztworu chlorku magnezu biały osad ortofosforanu(v) magnezu.
- b) Bizmut rozтворя się w stężonym kwasie azotowym(v) tworząc azotan(v) bizmutu(III). Wydziela się przy tym ditlenek azotu.
- c) Cynk rozтворя się w kwasie solnym z wydzieleniem wodoru (powstaje chlorek cynku).
- d) Miedź wypiera rtęć z chlorku rtęci(II).
- e) Chlor utlenia bromek sodu, przy czym wydziela się pierwiastkowy brom.
- f) Po zalkalizowaniu roztworu siarczynu(vi) manganu wodorotlenkiem sodu i dodaniu roztworu nadtlenu wodoru wytrącił się brunatny osad ditlenku manganu.
- g) Do roztworu chlorku chromu(III) dodano nadmiaru wodorotlenku sodu i kilka kropel 10 % nadtlenu wodoru. Roztwór zmienił barwę z ciemnozielonej na żółtą w wyniku utlenienia chromu(III) do chromianu(vi).
- h) W trakcie stopniowego dodawania roztworu wodorotlenku sodu do roztworu azotanu(v) glinu pojawił się bezbarwny, galaretowaty osad wodorotlenku glinu, który rozpuścił się w nadmiarze wodorotlenku sodu z utworzeniem tetrahydroksoglinianu sodu.
- i) Pod wpływem wodnego roztworu amoniaku w roztworze zawierającym chlorek kadmu wytrącił się galaretowaty osad wodorotlenku kadmu, który rozpuścił się pod wpływem nadmiaru dodanego amoniaku tworząc kompleksowy jon tetraaminakadmu.
- j) Roztwór jodku potasu wytrącił z roztworu azotanu(v) bizmutu(III) czarny jodek bizmutu(III), który pod wpływem nadmiaru jodku potasu rozpuścił się z utworzeniem pomarańczowego tetrajodobizmutanu(III) potasu.

## Stechiometria reakcji chemicznych

- 13. Ile moli tlenku miedzi(I) można otrzymać z 0,250 mol miedzi?
- 14. Ile gramów tlenku węgla(II) i ile gramów wody otrzymano w wyniku rozkładu termicznego 4,60 g kwasu mrówkowego  $\text{HCOOH}$ ?
- 15. Obliczyć masę siarczynu(vi) magnezu otrzymanego w reakcji 10,0 g magnezu z nadmiarem kwasu siarkowego(vi).

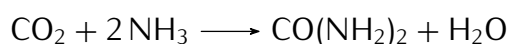
16. W wyniku reakcji chlorku sodu ze stężonym kwasem siarkowym(VI) w temperaturze pokojowej otrzymano 1,50 mol chlorowodoru. Obliczyć ile gramów chlorku sodu i ile gramów kwasu siarkowego(VI) wzięło udział w tej reakcji.



17. Ile gramów tlenku miedzi(II) można zredukować do miedzi przy pomocy 0,15 mol węgla? Założyć, że w reakcji powstaje wyłącznie miedź i tlenek węgla(II).
18. Ile moli siarkowodoru należy użyć, aby całkowicie strącić jony rtęci z roztworu zawierającego 13,0 g azotanu(V) rtęci(II)?
19. Ile gramów ditlenku węgla i ile gramów wody powstanie po całkowitym spalaniu 1,00 mol metanu?
20. Ile gramów NaCl znajduje się w 100 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu, jeżeli do utlenienia chlorków zawartych w tej objętości roztworu zużyto 0,541 g manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym?
21. Ze 100 cm<sup>3</sup> wody zawierającej chlorek wapnia wytrącono osad węglanu wapnia, który ważył 35,0 mg. Jaką masę chlorku wapnia zawiera 1,00 dm<sup>3</sup> tej wody?
22. Ile gramów rtęci powstało w wyniku rozkładu tlenku rtęci(II), jeżeli otrzymano również 0,150 mol tlenu?
23. Obliczyć procentowy ubytek masy próbki manganianu(VII) potasu na skutek całkowitego rozkładu. Równanie reakcji rozkładu:

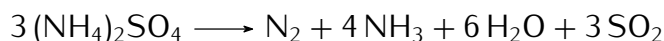


24. Obliczyć przyrost masy próbki magnezu po spalaniu. Masa próbki przed spalaniem wynosiła 16,48 g.
25. Ile gramów azotanu(V) amonu należy użyć aby otrzymać 2,00 dm<sup>3</sup> tlenku diazotu (warunki normalne)? W reakcji powstaje N<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub>O.
26. Ile g chlorku cynku i ile dm<sup>3</sup> wodoru (warunki normalne) powstanie w wyniku reakcji 0,200 mol cynku z nadmiarem kwasu solnego?
27. W nadmiarze kwasu solnego roztworzono 20,0 g żelaza. Ile dm<sup>3</sup> wodoru (w warunkach normalnych) otrzymano?
28. Ile gramów węglanu wapnia należy odważyć, aby w wyniku reakcji tej substancji z kwasem solnym otrzymać 10,0 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (warunki normalne)?
29. Ile moli siarczanu(VI) amonu może powstać z 5,00 dm<sup>3</sup> amoniaku (warunki normalne) i odpowiedniej ilości kwasu siarkowego(VI)?
30. Mocznik otrzymuje się na skalę techniczną poprzez ogrzewanie amoniaku i ditlenku węgla do temperatury 150 °C pod ciśnieniem 100 atm:

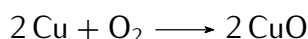


Jakiej sumarycznej objętości substratów (w podanych warunkach) należy użyć do wyprodukowania 100 kg mocznika? Objętość podać w m<sup>3</sup>.

31. Obliczyć sumaryczną objętość (w warunkach normalnych) gazów powstających z rozkładu 15,0 g siarczanu(VI) amonu, jeśli reakcja zachodzi wg równania:



32. Dytlenek siarki można otrzymać w reakcji kwasu siarkowego(VI) z węglem (tworzy się również ditlenek węgla i woda). Obliczyć ile dm<sup>3</sup> ditlenku siarki (warunki normalne) otrzymano jeżeli w reakcji powstało równocześnie 54,0 g wody.
33. Gazy obojętne (helowce, azot) można oczyszczać od domieszki tlenu przepuszczając je przez ogrzewaną kolumnę zawierającą rozdrobnioną miedź osadzoną na nośniku. Zachodzi wówczas reakcja:



Obliczyć o ile wzrośnie masa kolumny, przez którą przepływie 10,0 m<sup>3</sup> azotu (odmierzonego w warunkach normalnych) zawierającego 0,001 00 % objętościowych tlenu.

34. Azotan(V) wapnia rozkłada się podczas ogrzewania na tlenek wapnia, ditlenek azotu oraz tlen. Obliczyć sumaryczną objętość produktów gazowych otrzymanych w wyniku rozkładu 100 g tej soli:

a) w warunkach normalnych

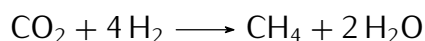
b) w temperaturze 18,0 °C pod ciśnieniem 770 mmHg

35. Ile dm<sup>3</sup> siarkowodoru w temperaturze 27,0 °C pod ciśnieniem 1013,25 hPa należy zużyć do redukcji 10,0 g dichromianu(VI) potasu w roztworze zakwaszonym kwasem azotowym(V)? Przyjąć, że produktem utlenienia siarkowodoru jest siarka.

36. Ile gramów chloru można otrzymać w reakcji 100 g KMnO<sub>4</sub> z nadmiarem kwasu solnego? Jaką objętość zajmie ta ilość chloru w temperaturze 18,0 °C pod ciśnieniem 202 kPa?

37. Ile gramów tlenku miedzi(II) można zredukować do metalicznej miedzi przy pomocy 3,00 dm<sup>3</sup> wodoru, jeżeli objętość wodoru była mierzona w temperaturze 27,0 °C pod ciśnieniem 100 kPa?

38. Asymilację CO<sub>2</sub> przez bakterie metanogenne można zapisać jako reakcję sumaryczną:



Ile cm<sup>3</sup> metanu (w temperaturze 25,0 °C, pod ciśnieniem 1,00 atm) mogą wytworzyć te bakterie z 1,00 mg CO<sub>2</sub>?

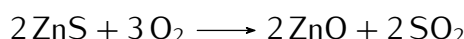
39. Ile gramów tlenu można uzyskać w wyniku termicznego rozkładu 100 g manganianu(VII) potasu o czystości 91,0 %? Równanie reakcji podano w zadaniu [23](#).

40. Obliczyć ile gramów H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potrzeba do roztworzenia cynku z 9,245 g preparatu o zawartości 75,00 % czystego cynku.

41. Ile kg siarczku żelaza(II) o czystości 85,0 % należy użyć, aby w reakcji z nadmiarem kwasu solnego uzyskać 1,00 m<sup>3</sup> siarkowodoru (w warunkach normalnych).

42. Ile gramów opiłków żelaza zawierających 8,00 % zanieczyszczeń należy roztworzyć w kwasie solnym, aby otrzymać 1,50 dm<sup>3</sup> wodoru w temperaturze 14,0 °C, pod ciśnieniem 105 kPa?

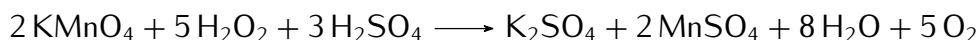
43. Ile  $\text{dm}^3$  ditlenku węgla w warunkach normalnych można otrzymać z 1,00 kg dolomitu  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  zawierającego 3,00% zanieczyszczeń (nie będących węglanami)?
44. Obliczyć ile kg karbidu o czystości 98,0% należy rozłożyć wodą w celu napełnienia acetylenem butli stalowej o pojemności  $20,0 \text{ dm}^3$ . W temperaturze  $25,0^\circ\text{C}$  ciśnienie w butli ma wynosić 120 atm.
45. Ile kg cynku można otrzymać z 1,00 Mg (tony) rudy siarczkowej zawierającej 40,0% zanieczyszczeń? Ile  $\text{m}^3$  powietrza (warunki normalne) należy użyć do spalania siarczku cynku? Ile  $\text{m}^3$  ditlenku węgla (warunki normalne) powstanie w wyniku redukcji otrzymanego tlenku cynku? Równania reakcji:



46. Ile kg fluorku sodu można otrzymać w wyniku spiekania 100 kg fluorytu o zawartości 75,0% fluorku wapnia z sodą i krzemionką? Ile  $\text{m}^3 \text{CO}_2$  (warunki normalne) wydzieli się w reakcji? Równanie reakcji:

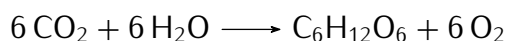


47. Jaki procent nadtlenu wodoru zawiera próbka wody utlenionej, jeżeli przy pomocy 10,00 g tej wody zredukowano w środowisku kwasowym 0,5576 g  $\text{KMnO}_4$ ? Równanie reakcji:



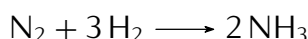
48. W wyniku spalania próbki koksu o masie 1,623 g otrzymano  $2,872 \text{ dm}^3$  ditlenku węgla (warunki normalne). Obliczyć procentową zawartość węgla w koksie.
49. Z 9,9797 g mieszaniny zawierającej  $\text{NaCl}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otrzymano 12,237 g  $\text{AgCl}$ . Jaki był skład procentowy tej mieszaniny?
50. 100,0 g mieszaniny węglanu i tlenku baru prażono do całkowitego rozkładu węglanu baru. Objętość wydzielonego ditlenku węgla w temperaturze  $20,00^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem 990,0 mmHg wynosiła  $7,018 \text{ dm}^3$ . Obliczyć skład procentowy mieszaniny.
51. Obliczyć procentową zawartość węgla, siarki i azotu w węglu kamiennym, jeżeli w wyniku spalania 1,00 kg tego węgla otrzymano  $1,50 \text{ m}^3$  ditlenku węgla,  $10,0 \text{ dm}^3$  ditlenku siarki i  $15,0 \text{ dm}^3$  azotu. Objętości gazów podane są dla warunków normalnych.
52. W procesie wytopu żelaza w wielkim piecu tlenek żelaza(III) jest redukowany do metalicznego żelaza tlenkiem węgla(II), który otrzymywany jest z koksu ( $2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$ ). Ile kg żelaza otrzymamy z 1,00 Mg (tony) rudy żelaznej zawierającej 85,0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ? Ile w tym celu należy użyć koksu zawierającego 90,0% węgla? Ile  $\text{dm}^3$  ditlenku węgla w temperaturze  $627^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 10,0 atm powstanie w tej reakcji?
53. Na 9,83 g mosiądzu podziałano kwasem solnym i otrzymano  $689 \text{ cm}^3$  wodoru w warunkach normalnych. Ile procent cynku zawierała badana próbka mosiądzu?
54. 1,889 g stopu glinu i miedzi roztworzono w kwasie solnym otrzymując  $2,266 \text{ dm}^3$  wodoru ( $p = 760,0 \text{ mmHg}$ ,  $T = 273,15 \text{ K}$ ). Obliczyć skład procentowy (wagowy) stopu.

55. Na 2,570 g stopu glinu i magnezu podziałano roztworem NaOH. Wydzielony wodór zebrano w naczyniu nad wodą w temperaturze 17,0 °C i pod ciśnieniem 1283 hPa. Prężność pary wodnej w tej temperaturze wynosi 20 hPa. Wodór zajmował objętość 2182 cm<sup>3</sup>. Obliczyć skład procentowy stopu.
56. Obliczyć zawartość procentową węglanu wapnia w kamieniu wapiennym, jeżeli z 1,00 Mg (tony) kamienia otrzymano 650 kg wodorotlenku wapnia.
57. Ile gramów glukozy może wyprodukować na drodze fotosyntezy roślina z 1,00 m<sup>3</sup> powietrza odmierzono w warunkach normalnych (zawierającego 0,0400 % CO<sub>2</sub>) i odpowiedniej ilości wody? Sumaryczne równanie reakcji zachodzących w trakcie fotosyntezy:

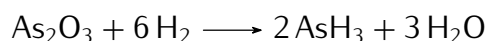


Ile dm<sup>3</sup> tlenu w warunkach normalnych powstanie w tej samej reakcji?

58. Wolny azot nie jest reaktywny. Do redukcji azotu do amoniaku w warunkach przemysłowych (metoda Habera) stosuje się temperatury rzędu 500 °C i ciśnienia 100–1000 atm, a reakcja katalizowana jest żelazem z pewną domieszką tlenku żelaza. Niektóre bakterie potrafią jednak wiązać azot w temperaturze pokojowej pod normalnym ciśnieniem, przy czym produktem też jest amoniak. Obliczyć ile mg amoniaku mogą wytworzyć bakterie z 10,0 cm<sup>3</sup> powietrza (warunki normalne). Reakcja sumaryczna wiązania azotu:



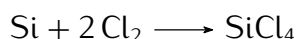
59. Jaką objętość wodoru (w warunkach normalnych) otrzymano w reakcji 10,0 g amalgamatu sodu z wodą, jeżeli na zobojętnienie powstałego NaOH zużyto 912 mg HCl? Obliczyć procent wagowy sodu w amalgamacie.
60. 10,0 g sfalerytu (rudę siarczkowej cynku) zadano kwasem solnym. Wydzielający się siarkowodór zredukował 3,89 g manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym (z wydzielaniem siarki). Obliczyć zawartość procentową siarczku cynku w rudzie.
61. 1,00 dm<sup>3</sup> gazu zawierającego SO<sub>2</sub> wprowadzono do zakwaszonego kwasem siarkowym(VI) roztworu dichromianu(VI) potasu. Zawarty w gazie ditlenek siarki zredukował 1,08 g dichromianu(VI) potasu. Obliczyć zawartość SO<sub>2</sub> w badanym gazie w procentach objętościowych, jeżeli objętość gazu była mierzona w warunkach normalnych.
62. Na 5,00 g preparatu chlorku magnezu podziałano stężonym kwasem siarkowym(VI) i wydzielony chlorowodór rozpuszczono w wodzie otrzymując 500 cm<sup>3</sup> roztworu HCl. Na wytrącenie chlorków z 50,0 cm<sup>3</sup> tego roztworu zużyto 0,800 g AgNO<sub>3</sub>. Obliczyć zawartość procentową chlorku magnezu w preparacie.
63. W celu otrzymania 1,00 dm<sup>3</sup> arsenowodoru (warunki normalne) działano wodorem na tlenek arsenu(III):



Wodór otrzymywano w reakcji cynku z kwasem solnym. Ile gramów cynku użyto do otrzymania wodoru?

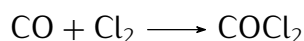
64. Ile moli kwasu solnego potrzeba do całkowitego roztworzenia 2,00 kg wapna palonego zawierającego 95,0 % CaO i 5,0 % CaCO<sub>3</sub> (procenty wagowe)?

65. Ile gramów kwasu siarkowego(vi) potrzeba do rozтворzenia 5,000 g stopu glinu i magnezu zawierającego 75,00 % wagowych Al?
66. Ile m<sup>3</sup> powietrza odmierzonego w temperaturze 25,0 °C pod ciśnieniem 1013,25 hPa trzeba zużyć do spalania 10,00 kg węgla kamiennego zawierającego 85,0 % węgla, 5,0 % wodoru, 5,0 % tlenu, 1,0 % azotu, 1,0 % siarki i 3,0 % popiołu?
67. Ile kg sody (węglanu sodu) należy użyć do zmiękczenia 20 000 l wody zawierającej: 20,0 mg CaSO<sub>4</sub>, 300 mg Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz 45,0 mg CaCl<sub>2</sub> w litrze?
68. Ile gramów kwasu siarkowego(vi) potrzeba do całkowitego rozтворzenia 100 g mosiądzu zawierającego miedź i cynk w stosunku wagowym 3 : 1?
69. Mieszaninę 20,0 g metanu i 100 g tlenu spalono uzyskując ditlenek węgla i wodę. Obliczyć:
- który z substratów był w niedomiarze
  - masę otrzymanego ditlenku węgla
  - i ile gramów drugiego substratu pozostało po reakcji
70. Zmieszano 50,00 g rtęci i 6,000 g siarki. Obliczyć:
- który z substratów był w niedomiarze
  - ile gramów siarczku rtęci otrzymano
  - i ile gramów drugiego substratu pozostało po reakcji
71. 2,00 dm<sup>3</sup> (objętość zmierzona w warunkach normalnych) gazowej mieszaniny chloru i wodoru o masie 4,80 g przereagowało tworząc chlorowódor. Obliczyć:
- który z reagentów jest w niedomiarze
  - ile moli chlorowodoru powstało
  - i ile moli drugiego substratu pozostało po reakcji
72. Tetrachlorek krzemu otrzymuje się w reakcji:



Oblicz masę SiCl<sub>4</sub> otrzymanego w reakcji:

- 10,0 g krzemu z 40,0 g chloru
  - 10,0 mol krzemu z 40,0 mol chloru
73. Przemysłowo fosgen otrzymuje się w wyniku reakcji tlenku węgla z chlorem, która katalizowana jest poprzez węgiel aktywny:



Obliczyć objętość fosgenu (w warunkach normalnych), który można otrzymać w wyniku reakcji 3,00 kg CO i 7,00 kg Cl<sub>2</sub>.

74. W temperaturze 95 °C i ciśnieniu 1,00 atm zmieszano 45,3 dm<sup>3</sup> tlenku azotu(II) i 30,2 dm<sup>3</sup> bromu. Po pewnym czasie otrzymano 110 g bromku nitrozylu NOBr. Podać skład molowy mieszaniny w tej chwili trwania reakcji.

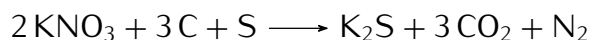
75. W zamkniętym naczyniu zmieszano 1,0 mol amoniaku z 1,0 mol tlenu w warunkach normalnych. Podać (w liczbach moli) skład mieszaniny gazów otrzymanej w wyniku spalania amoniaku w tym naczyniu, po doprowadzeniu ciśnienia i temperatury do warunków początkowych.
76. W wyniku eksplozji 100 cm<sup>3</sup> mieszaniny złożonej z tlenu i wodoru otrzymano 40 cm<sup>3</sup> pary wodnej (wszystkie objętości mierzone w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury). Obliczyć procent objętościowy tlenu w wyjściowej mieszaninie przy założeniu, że cała jego ilość wzięła udział w reakcji.
77. Spalono mieszaninę 1,0 dm<sup>3</sup> metanu z 10 dm<sup>3</sup> powietrza pod ciśnieniem normalnym w temperaturze 20 °C. Spaliny doprowadzono do ciśnienia i temperatury początkowej. Obliczyć objętość i skład otrzymanych spalin (w procentach objętościowych).
78. W otwartym naczyniu zmieszano 10,00 g węglanu wapnia i 100,0 g wodnego roztworu zawierającego 19,00 g kwasu siarkowego(VI). Ile wynosiła całkowita masa substancji znajdujących się w naczyniu po zakończeniu reakcji?
79. Do 100 g roztworu wodnego zawierającego 9,80 g kwasu siarkowego(VI) dodano 0,250 mol wodorotlenku potasu. Ile gramów soli powstało w wyniku reakcji? Który z substratów (ile gramów) pozostał w roztworze po reakcji?
80. Ile kilogramów kwasu ortofosforowego(V) można otrzymać dysponując 10,00 kg kwasu siarkowego(VI) i 10,00 kg ortofosforanu(V) wapnia? Który z substratów i w jakiej ilości nie przereaguje do końca?
81. Zmieszano roztwór zawierający 10,0 g azotanu(V) srebra i roztwór zawierający 5,00 g chlorku sodu. Powstały osad chlorku srebra odsączono i wysuszono. Ile ważył otrzymany chlorek srebra? Jakie jony (po ile gramów) znajdowały się w otrzymanym przesączu?
82. Do wodnego roztworu zawierającego 10,0 g azotanu(V) baru dodano roztwór zawierający 10,0 g węglanu sodu. Wytrącony osad odsączono i wyprażono w temperaturze 300 °C. Podaj masę i wzór otrzymanego w opisany sposób związku chemicznego.
83. Jaki będzie odczyn roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie w 100 cm<sup>3</sup> wody:
  - a) 1,00 mmol wodorotlenku wapnia i 1,00 mmol kwasu azotowego(V)
  - b) 1,00 mmol wodorotlenku sodu i 1,00 mmol kwasu azotowego(V)
  - c) 1,00 mmol wodorotlenku sodu i 1,00 mmol kwasu siarkowego(VI)

Odpowiedź uzasadnić odpowiednimi obliczeniami.

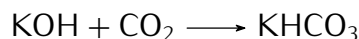
84. Jaki będzie odczyn roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie równych ilości wagowych:
  - a) wodorotlenku sodu i kwasu siarkowego(VI)
  - b) wodorotlenku potasu i kwasu siarkowego(VI)

Odpowiedź uzasadnić odpowiednimi obliczeniami.

85. Jaką objętość w warunkach normalnych zajmą gazy powstające w wyniku spalenia 10,0 g prochu strzelniczego składającego się w 75 % z saletry ( $\text{KNO}_3$ ), 15 % siarki i 10 % węgla drzewnego? Równanie reakcji:



86. W wyniku ogrzewania 12,542 g chloranu(v) potasu otrzymano 1,152 dm<sup>3</sup> tlenu (warunki normalne) i chlorek potasu. Obliczyć, jaki procent chloranu(v) potasu uległ rozkładowi.
87. W wyniku redukcji 21,50 g  $\text{HgO}$  wodorem otrzymano mieszaninę składającą się z  $\text{HgO}$  i  $\text{Hg}$  o wadze 20,70 g. Obliczyć skład procentowy mieszaniny. Ile dm<sup>3</sup> wodoru odmierzonego pod ciśnieniem 800 mmHg w temperaturze 20,0 °C zużyto do reakcji.
88. Podczas prażenia węglanu kadmu masa próbki zmniejszyła się o 5,10 %. Obliczyć skład procentowy mieszaniny poreakcyjnej.
89. Produkcja wapna palonego polega na ogrzewaniu wapienia (węglanu wapnia) w warunkach zapewniających jego rozkład (temperatura 1000–1200 °C). Obliczyć, jaki procent węglanu wapnia uległ rozkładowi, jeżeli po wyprażeniu masa wsadu zmniejszyła się o 39,6 %. Założyć, że rozkładowi ulega czysty węgiel wapnia.
90. W zamkniętym naczyniu umieszczono 10,0 g  $\text{KOH}$  i 10,0 g  $\text{CO}_2$ . Po pewnym czasie stwierdzono, że 20,0 % wagowych  $\text{KOH}$  przereagowało. Obliczyć ilości wszystkich substancji w naczyniu w tym momencie. Równanie reakcji:



91. Obliczyć wydajność procentową redukcji tlenku żelaza(II) węglem, jeżeli ze 100 g tlenku otrzymano 60,0 g żelaza.
92. Obliczyć wydajność procentową, z jaką otrzymano węgiel kadmu, jeżeli z 375 g uwodnionego siarczynu(VI) kadmu  $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  otrzymano 151 g suchego węglanu kadmu.
93. Obliczyć wydajność procentową laboratoryjnej syntezy chloru, jeżeli w reakcji 100 g ditlenku manganu ze stężonym kwasem solnym otrzymano 20,0 dm<sup>3</sup> chloru (warunki normalne).
94. Wielkotonażowa produkcja krzemu polega na redukcji krzemionki węglem w temperaturze 1700 °C:



Oblicz wydajność procentową reakcji, jeżeli ze 100 kg krzemionki otrzymano 35,0 kg krzemu. Ile m<sup>3</sup> tlenku węgla (w temperaturze 1700 °C i ciśnieniu 200 kPa) powstało w tym procesie?

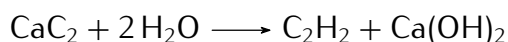
95. Obliczyć wydajność procentową otrzymywania chlorku żelaza(III) z chlorku żelaza(II) i chloru w przeliczeniu na oba substraty. Z 20,0 g chlorku żelaza(II) i 20,0 g chloru otrzymano 20,0 g chlorku żelaza(III).
96. Obliczyć straty (w procentach) w procesie utleniania ditlenku siarki, jeżeli w wyniku spalania 100 kg ditlenku siarki otrzymano 30,0 m<sup>3</sup> tritlenku siarki w temperaturze 17,0 °C pod ciśnieniem 100 kPa.



97. Obliczyć wydajność procentową utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  w procesie produkcji kwasu siarkowego(vi), jeżeli z  $2,00 \text{ m}^3$   $\text{SO}_2$  otrzymano  $1,75 \text{ m}^3$   $\text{SO}_3$  (objętości pomierzone w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury).
98. Obliczyć wydajność procentową reakcji otrzymywania tlenku azotu(ii) jeżeli w wyniku rozkładu  $40,0 \text{ g}$  azotanu(v) amonu otrzymano  $8,95 \text{ dm}^3$  tego gazu (w warunkach normalnych). Drugim produktem rozkładu jest para wodna.
99. Obliczyć wydajność procentową reakcji konwersji metanu parą wodną, jeżeli gaz doprowadzany do reaktora zawiera wyłącznie metan i parę wodną, a gazy wylotowe zawierają  $16,67\%$  metanu,  $16,67\%$  pary wodnej,  $16,67\%$  tlenku węgla(ii) i  $50,00\%$  wodoru (procenty objętościowe).
100. Jakiej objętości amoniaku (warunki normalne) należy użyć aby otrzymać  $25,0 \text{ g}$  siarczanu(vi) amonu z amoniaku i kwasu siarkowego(vi), jeżeli wydajność reakcji wynosi  $96,0\%$ .
101. Ile rudy żelaza o zawartości  $75,0\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  należy użyć, aby otrzymać  $500 \text{ kg}$  żelaza o czystości  $96,0\%$ , jeżeli proces redukcji zachodzi z wydajnością  $92,0\%$ . Sumaryczna reakcja:



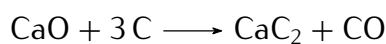
102. Ile kilogramów karbidu, zawierającego  $78,0\%$   $\text{CaC}_2$  należy użyć, aby wyprodukować acetylen potrzebny do napełnienia butli stalowej o pojemności  $25,0 \text{ dm}^3$  w temperaturze  $294 \text{ K}$  do ciśnienia  $0,500 \text{ MPa}$ ? Wydajność reakcji wynosi  $80,0\%$ . Równanie reakcji:



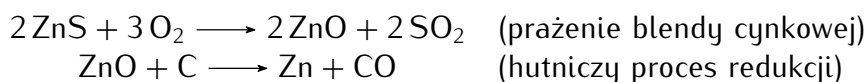
103. Obliczyć ile gramów uwodnionego chlorku magnezu  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  można otrzymać ze  $100,0 \text{ g}$  węglanu magnezu i kwasu solnego, jeżeli wydajność procentowa procesu wynosi  $85,0\%$ .
104. W procesie produkcji sody otrzymano  $800 \text{ kg}$  węglanu sodu z  $95,0\%$  wydajnością (w przeliczeniu na  $\text{NaCl}$ ). Ile chlorku sodu zużyto? Reakcja otrzymywania sody:



105. Ile  $\text{kg}$  karbidu można otrzymać ze  $100 \text{ kg}$  wapna palonego o zawartości  $95,0\%$   $\text{CaO}$  i  $100 \text{ kg}$  koksu o czystości  $92,0\%$  przy wydajności reakcji  $87,0\%$ ? Równanie reakcji:

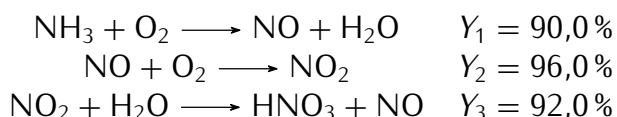


106. Jaka była zawartość  $\text{CaC}_2$  w karbidzie, jeżeli objętość acetyleny wyprodukowanego z  $10,0 \text{ kg}$  karbidu wynosiła  $2,00 \text{ m}^3$ , wydajność reakcji wynosiła  $60,0\%$ , a acetylen zbierany był w temperaturze  $295 \text{ K}$  i pod ciśnieniem  $810 \text{ hPa}$ ? Równanie reakcji podano w zadaniu 102.
107. Obliczyć objętość chloru ( $T = 17,0^\circ\text{C}$ ,  $p = 1,05 \text{ atm}$ ) otrzymanego podczas elektrolizy roztworu wodnego zawierającego  $200 \text{ g}$  chlorku sodu, jeżeli proces przebiega z wydajnością  $93,0\%$ .
108. Cynk otrzymuje się z blendy cynkowej w następujący sposób:

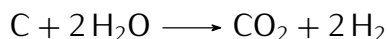
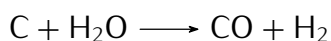


Obliczyć, z jaką wydajnością przebiega druga reakcja, jeżeli przy wydajności 90,0 % pierwszej reakcji z 1,00 Mg (tony) siarczku cynku otrzymano 500 kg cynku.

109. Zbilansować podane reakcje i obliczyć całkowitą wydajność procesu otrzymywania kwasu azotowego(v):



110. Obliczyć ile kilogramów wodoru otrzymano w reakcji węgla z parą wodną, jeżeli do utlenienia 150 kg węgla zużyto 375 kg pary wodnej. Równania reakcji:



111. W wyniku katalitycznej konwersji metanu parą wodną otrzymywany jest gaz syntezowy będący mieszaniną tlenku węgla, ditlenku węgla i wodoru. W procesie konwersji zachodzą dwie główne reakcje:



Obliczyć skład otrzymanej mieszaniny gazów (w procentach objętościowych), jeżeli do reakcji z 100,0 m<sup>3</sup> metanu zużyto 125,0 m<sup>3</sup> pary wodnej. Założyć stałość ciśnienia i temperatury.

112. Obliczyć ile wodorosiarczuanu(vi) sodu i ile siarczuanu(vi) sodu powstało w reakcji chlorku sodu z kwasem siarkowym(vi), jeżeli 100 g NaCl przereagowało z 150 g kwasu siarkowego(vi).
113. Obliczyć objętość tlenku węgla i ditlenku węgla powstających w wyniku spalania 1,00 kg metanu, jeżeli do spalania zużyto 12,0 m<sup>3</sup> powietrza w warunkach normalnych (założyć, że nie powstaje sadza).
114. Obliczyć, jaki procent amoniaku spalił się z wytworzeniem tlenku azotu, a jaki z wytworzeniem azotu, jeżeli do spalania 1,00 m<sup>3</sup> amoniaku użyto 1,20 m<sup>3</sup> tlenu (oba gazy odmierzone w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury).
115. Jaki procent amoniaku spalił się z wytworzeniem tlenku azotu(i), a jaki z wytworzeniem azotu, jeżeli gęstość względem wodoru otrzymanej mieszaniny azotu i tlenku azotu(i) wynosiła 14,25?
116. W wyniku rozтворzenia w kwasie solnym 4,00 g próbki stopu magnezu i glinu otrzymano 0,172 mol wodoru. Obliczyć skład procentowy tego stopu.
117. Do wydzielenia kwasu ortofosforowego(v) z 2,000 kg mieszaniny zawierającej wyłącznie Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zużyto 1,845 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jaki był skład procentowy tej mieszaniny?

118. Na 2,573 g stopu glinu i cynku podziałano roztworem NaOH. Wydzielony wodór zebrano w naczyniu nad wodą w temperaturze 17,00°C pod ciśnieniem 108,3 kPa. Prężność pary wodnej w tej temperaturze wynosi 2,00 kPa. Wodór zajmował objętość 2,772 dm<sup>3</sup>. Obliczyć skład procentowy stopu.
119. Na 10,00 g mieszaniny węglanów ołowiu(II) i wapnia podziałano kwasem solnym i otrzymano 1,476 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> ( $T = 20,0^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 876 \text{ hPa}$ ). Obliczyć skład procentowy mieszaniny węglanów.
120. 0,4600 g mieszaniny CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub> wyprażono do całkowitego rozkładu węglanów. Otrzymano 0,2400 g mieszaniny tlenków CaO i MgO. Obliczyć procentową zawartość Ca i Mg w tej próbce.
121. Z 5,000 g mieszaniny chlorku sodu i chlorku potasu otrzymano 10,917 g chlorku srebra. Obliczyć procentową zawartość obu soli w mieszaninie.
122. Do wytrącenia chlorków z 2,000 g mieszaniny złożonej z KCl i MgCl<sub>2</sub> po rozpuszczeniu w wodzie zużyto 6,800 g AgNO<sub>3</sub>. Obliczyć skład procentowy mieszaniny.
123. Mieszaninę tlenków magnezu i wapnia przeprowadzono w siarczany(VI) i stwierdzono, że masa siarczanów(VI) jest 2,75 raza większa niż masa wyjściowych tlenków. Obliczyć wagowy skład procentowy mieszaniny tlenków.
124. Mieszaninę węglanów baru i magnezu przeprowadzono w chlorki, przy czym masa otrzymanych chlorków była o 11,22 % większa niż masa węglanów przed reakcją. Obliczyć wagowy skład procentowy mieszaniny węglanów.

## 4.5 Odpowiedzi

Użyto mas atomowych z największą dostępną dokładnością. Wyniki zostały zaokrąglone do liczby cyfr znaczących zgodnie z danymi w poszczególnych zadaniach. Jeśli w zadaniu nie zaznaczono inaczej, to w obliczeniach przyjęto następujący skład powietrza:

78,1 % N<sub>2</sub>      20,9 % O<sub>2</sub>      1,0 % Ar

1. a)  $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2$
- b)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- d)  $3 \text{MnSO}_4 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 $3 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$
- e)  $2 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{BaCrO}_4 + 2 \text{KNO}_3 + 2 \text{HNO}_3$   
 $2 \text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{BaCrO}_4 + 2 \text{H}^+$
- f)  $2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3 + 6 \text{KCl}$   
 $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$

- g)  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{HNO}_3$   
 $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{H}^+$
- h)  $\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$   
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$
- i)  $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$   
 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- j)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{NH}_4\text{SCN} \longrightarrow 2(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
 $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$
- k)  $\text{ZnCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 $\text{ZnCO}_3 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- l)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$   
 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$
- m)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{S}$   
 $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$
- n)  $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$   
 $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- o)  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

2. a)  $1 + 1 \longrightarrow 1 + 1$   
 b)  $2 + 1 + 2 \longrightarrow 1 + 4$   
 c)  $3 + 6 \longrightarrow 5 + 1 + 3$   
 d)  $1 + 5 + 6 \longrightarrow 2 + 10$   
 e)  $1 + 20 \longrightarrow 4 + 20 + 4$   
 f)  $3 + 20 + 8 \longrightarrow 12 + 20$   
 g)  $1 + 32 \longrightarrow 8 + 32 + 8$   
 h)  $2 + 2 \longrightarrow 1 + 2 + 1$   
 i)  $3 + 6 \longrightarrow 2 + 1 + 3$   
 j)  $5 + 14 \longrightarrow 6 + 8$

3. a)  $1 + 2 \longrightarrow 1 + 1 + 2$   
 b)  $1 + 4 \longrightarrow 1 + 4 + 2$   
 c)  $3 + 4 \longrightarrow 3 + 1 + 2$   
 d)  $6 + 8 \longrightarrow 3 + 2 + 4$   
 e)  $4 + 10 \longrightarrow 4 + 1 + 3$   
 f)  $3 + 15 + 5 \longrightarrow 3 + 5 + 10$   
 g)  $2 + 7 + 16 \longrightarrow 2 + 14 + 8$   
 h)  $4 + 12 + 3 \longrightarrow 4 + 6$   
 i)  $2 + 6 + 3 \longrightarrow 2 + 6$   
 j)  $4 + 2 + 2 + 3 \longrightarrow 2$

- 
4. a)  $2 \longrightarrow 2 + 1$   
b)  $1 \longrightarrow 12 + 11$   
c)  $4 \longrightarrow 3 + 1$   
d)  $3 \longrightarrow 2 + 1$   
e)  $4 \longrightarrow 3 + 1$   
f)  $1 \longrightarrow 1 + 1 + 4$   
g)  $2 \longrightarrow 2 + 6 + 3$   
h)  $1 \longrightarrow 2 + 1 + 2$   
i)  $3 \longrightarrow 1 + 2 + 1$   
j)  $2 \longrightarrow 2 + 4 + 3$
5. a)  $3 + 8 \longrightarrow 3 + 3 + 2 + 4$   
b)  $1 + 4 + 3 \longrightarrow 2 + 5$   
c)  $1 + 5 \longrightarrow 1 + 1 + 2$   
d)  $2 + 6 \longrightarrow 1 + 2 + 3 + 6$   
e)  $2 + 7 + 12 \longrightarrow 7 + 4 + 6$   
f)  $1 + 8 \longrightarrow 1 + 2 + 5 + 2$   
g)  $1 + 6 \longrightarrow 2 + 3 + 2$   
h)  $2 + 2 \longrightarrow 2 + 1 + 2$   
i)  $4 + 9 \longrightarrow 8 + 5 + 4$   
j)  $3 + 26 \longrightarrow 6 + 6 + 14 + 10$
6. a)  $2 + 16 \longrightarrow 2 + 5 + 2 + 8$   
b)  $2 + 3 + 2 \longrightarrow 5 + 3$   
c)  $1 + 1 + 2 \longrightarrow 1 + 1 + 2 + 2$   
d)  $2 + 5 + 6 \longrightarrow 2 + 2 + 3 + 2$   
e)  $4 + 4 \longrightarrow 4 + 1 + 2$   
f)  $1 + 6 + 7 \longrightarrow 1 + 3 + 1 + 7$   
g)  $2 + 3 + 8 + 8 \longrightarrow 2 + 3$   
h)  $1 + 3 + 8 \longrightarrow 2 + 3 + 2 + 4$   
i)  $2 + 3 + 4 \longrightarrow 2 + 6 + 8$   
j)  $2 + 3 + 7 \longrightarrow 1 + 6 + 6$
7. a)  $2 + 5 \longrightarrow 2 + 2 + 4$   
b)  $2 + 6 + 9 \longrightarrow 2 + 4 + 6$   
c)  $4 + 20 \longrightarrow 4 + 3 + 8 + 10$   
d)  $3 + 11 + 11 + 21 \longrightarrow 3 + 3 + 11$   
e)  $2 + 6 \longrightarrow 6 + 3 + 4$   
f)  $1 + 4 + 4 \longrightarrow 1 + 4 + 4$
-

- g)  $3 + 3 \longrightarrow 1 + 2 + 3 + 1$   
 h)  $3 + 2 + 2 \longrightarrow 1 + 3 + 2 + 1$   
 i)  $6 + 18 \longrightarrow 12 + 4 + 9$   
 j)  $6 + 16 \longrightarrow 1 + 12 + 1$
8. a)  $2 + 1 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2 + 1 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 b)  $14 + 5 + 12\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 14 + 20 + 18\text{H}_2\text{O}$   
 c)  $2 + 5 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 10 + 9\text{H}_2\text{O}$   
 d)  $2 + 1 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 4 + 14\text{H}_2\text{O}$   
 e)  $4 + 5 + 12\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5 + 4 + 28\text{H}_2\text{O}$   
 f)  $2 + 1 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 1 + 2 + 4\text{H}_2\text{O}$   
 g)  $1 + 2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 1 + 1 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 h)  $2 + 5 + 14\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 5 + 21\text{H}_2\text{O}$   
 i)  $2 + 5 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 5 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 j)  $1 + 1 + 4\text{OH}^- \longrightarrow 1 + 2 + 2\text{H}_2\text{O}$
9. a)  $1 + 6 + 14\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 6 + 21\text{H}_2\text{O}$   
 b)  $1 + 3 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 + 2 + 15\text{H}_2\text{O}$   
 c)  $4 + 3 + 26\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 8 + 3 + 42\text{H}_2\text{O}$   
 d)  $1 + 4 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 7\text{H}_2\text{O}$   
 e)  $2 + 3 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 1 + 3 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 f)  $1 + 3 + 4\text{OH}^- \longrightarrow 2 + 5\text{H}_2\text{O}$   
 g)  $2 + 1 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 4 + 1 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 h)  $2 + 2 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 1 + 12\text{H}_2\text{O}$   
 i)  $2 + 3 + 4\text{OH}^- \longrightarrow 2 + 6 + 8\text{H}_2\text{O}$   
 j)  $3 + 22\text{OH}^- \longrightarrow 1 + 2 + 15 + 8\text{H}_2\text{O}$
10. a)  $6 + 2 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 + 2 + 12\text{H}_2\text{O}$   
 b)  $4 + 8 + 1 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 4 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 c)  $2 + 6 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2 + 3$   
 d)  $3 + 2 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 + 3 + 2 + 12\text{H}_2\text{O}$   
 e)  $3 + 1 + 10\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 + 3 + 1 + 15\text{H}_2\text{O}$   
 f)  $3 + 10 + 16\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 6 + 3 + 10 + 24\text{H}_2\text{O}$   
 g)  $3 + 9 + 5 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 + 8 + 15\text{H}_2\text{O}$   
 h)  $3 + 18 + 14 + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 + 6 + 14 + 12\text{H}_2\text{O}$   
 i)  $1 + 2 + 6\text{OH}^- \longrightarrow 2 + 2 + 3\text{H}_2\text{O}$   
 j)  $5 + 13 + 34\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5 + 13 + 5 + 5 + 5 + 51\text{H}_2\text{O}$
11. a)  $4 + 3 + 7\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 4 + 3 + 14\text{H}_2\text{O}$

- b)  $1 + 1 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 1 + 2 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 c)  $1 + 4 + 12 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 + 2 + 19 \text{H}_2\text{O}$   
 d)  $1 + 1 \longrightarrow 1 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 e)  $2 + 3 + 12 \text{OH}^- \longrightarrow 2 + 3 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 f)  $2 + 1 + 9 \text{OH}^- \longrightarrow 2 + 1 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 g)  $1 + 1 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 1 + 1 + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 h)  $1 + 3 \longrightarrow 3 + 1$   
 i)  $1 + 4 + 12 \text{OH}^- \longrightarrow 3 + 8 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 j)  $1 + 1 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 6 + 1 + 1 + 3 \text{H}_2\text{O}$
12. a)  $2 \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{NaCl}$   
 b)  $\text{Bi} + 6 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{NO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 c)  $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$   
 d)  $\text{Cu} + \text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{CuCl}_2 + \text{Hg}$   
 e)  $\text{Cl}_2 + 2 \text{NaBr} \longrightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Br}_2$   
 f)  $\text{MnSO}_4 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 g)  $2 \text{CrCl}_3 + 10 \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{NaCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$   
 h)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaNO}_3$   
      $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$   
 i)  $\text{CdCl}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$   
      $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4 \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$   
 j)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{KI} \longrightarrow \text{BiI}_3 + 3 \text{KNO}_3$   
      $\text{BiI}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{K}[\text{BiI}_4]$
13. 0,125 mol  
 14. 2,80 g CO; 1,80 g H<sub>2</sub>O  
 15. 49,5 g  
 16. 87,7 g NaCl; 147 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 17. 12 g  
 18. 0,0400 mol  
 19. 44,0 g CO<sub>2</sub>; 36,0 g H<sub>2</sub>O  
 20. 1,00 g  
 21. 388 mg  
 22. 60,2 g  
 23. 10,12%
24. 10,85 g  
 25. 7,05 g  
 26. 27,3 g ZnCl<sub>2</sub>; 4,54 dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>  
 27. 8,13 dm<sup>3</sup>  
 28. 44,1 g  
 29. 0,110 mol  
 30. 1,73 m<sup>3</sup>  
 31. 6,87 dm<sup>3</sup>  
 32. 68,1 dm<sup>3</sup>  
 33. 0,141 g  
 34. a) 34,6 dm<sup>3</sup>    b) 35,9 dm<sup>3</sup>

- |   |   |
|---|---|
| 35. 2,51 dm <sup>3</sup>  | 63. 8,64 g  |
| 36. 112 g; 19,0 dm <sup>3</sup>   | 64. 69,8 mol  |
| 37. 9,56 g  | 65. 25,49 g   |
| 38. 0,556 cm <sup>3</sup>   | 66. 95,9 m <sup>3</sup> powietrza   |
| 39. 9,21 g  | 67. 5,09 kg   |
| 40. 10,40 g   | 68. 269 g   |
| 41. 4,55 kg   | 69. a) CH <sub>4</sub> b) 54,9 g    c) 20,2 g O <sub>2</sub>  |
| 42. 4,00 g  | 70. a) S    b) 43,53 g    c) 12,47 g Hg   |
| 43. 239 dm <sup>3</sup>   | 71. a) H <sub>2</sub> b) 41,9 mmol    c) 46,1 mmol Cl <sub>2</sub>  |
| 44. 6,42 kg   | 72. a) 47,9 g    b) 1,70 kg   |
| 45. 403 kg Zn; 1,00 · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> powietrza;<br>140 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> | 73. 2,43 m <sup>3</sup>   |
| 46. 80,7 kg NaF; 21,8 dm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>   | 74. 0,50 mol NO; 0,50 mol Br <sub>2</sub> ; 1,0 mol<br>NOBr   |
| 47. 3,00 %  | 75. 0,25 mol O <sub>2</sub> ; 0,50 mol N <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O uległa<br>skropleniu                   |
| 48. 93,59 %   | 76. 20 %  |
| 49. 50,000 % NaCl; 50,000 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 77. 9,00 dm <sup>3</sup> ; 86,8 % N <sub>2</sub> ; 11,1 % CO <sub>2</sub> ; 1,1 %<br>Ar; 1,0 % O <sub>2</sub> ; |
| 50. 75,00 % BaCO <sub>3</sub> ; 25,00 % BaO   | 78. 105,6 g   |
| 51. 79,3 % C; 1,41 % S; 1,85 % N  | 79. 17,4 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pozostało 2,81 g KOH  |
| 52. 594 kg Fe; 213 kg koksu; 118 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>                                       | 80. 6,319 kg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; 0,51 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                            |
| 53. 20,2 %  | 81. 8,44 g AgCl; 1,97 g Na <sup>+</sup> ; 0,946 g Cl <sup>-</sup> ;<br>3,65 g NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      |
| 54. 96,27 % Al; 3,73 % Cu   | 82. 5,87 g BaO  |
| 55. 80,0 % Al; 20,0 % Mg  | 83. a) zasadowy    b) obojętny    c) kwasowy  |
| 56. 87,8 %  | 84. a) zasadowy    b) kwasowy   |
| 57. 0,529 g C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ; 0,400 dm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>      | 85. 2,52 dm <sup>3</sup>  |
| 58. 11,7 mg   | 86. 33,04 %   |
| 59. 284 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ; 5,75 % Na  | 87. 1,14 dm <sup>3</sup>  |
| 60. 60,0 %  | 88. 84,3 % CdCO <sub>3</sub> ; 15,7 % CdO   |
| 61. 25,0 %  | 89. 90,1 %  |
| 62. 44,8 %  | 90. 8,00 g KOH; 8,43 g CO <sub>2</sub> ; 3,57 g KHCO <sub>3</sub>   |



91. 77,2 %
92. 82,3 %
93. 76,6 %
94. 74,9 %; 204 m<sup>3</sup>
95. 78,1 % względem FeCl<sub>2</sub>;  
21,9 % względem Cl<sub>2</sub>
96. 20,3 %
97. 87,5 %
98. 78,9 %
99. 50,00 %
100. 8,95 dm<sup>3</sup>
101. 995 kg
102. 0,525 kg
103. 205 g
104. 929 kg
105. 94,5 kg
106. 70,6 %
107. 36,1 dm<sup>3</sup>
108. 82,8 %
109.  $4 + 5 \longrightarrow 4 + 6$ ;  
 $2 + 1 \longrightarrow 2$ ;  
 $3 + 1 \longrightarrow 2 + 1$ ;  
79,5 %
110. 42,0 kg
111. 17,65 % CO; 5,88 % CO<sub>2</sub>; 76,47 % H<sub>2</sub>
112. 162 g NaHSO<sub>4</sub>; 25,8 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
113. 647 dm<sup>3</sup> CO; 769 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>
114. 90,0 % z wytworzeniem NO; 10,0 %  
z wytworzeniem N<sub>2</sub>
115. 21,80 % z wytworzeniem NO; 78,20 %  
z wytworzeniem N<sub>2</sub>  
( $M_{\text{miesz.}} = DM_{\text{H}_2} = 28,73 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ )
116. 87,2 % Mg; 12,8 % Al
117. 50,97 % Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 49,03 % Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
118. 79,85 % Al; 20,15 % Zn
119. 74,99 % PbCO<sub>3</sub>; 25,01 % CaCO<sub>3</sub>
120. 21,29 % Ca; 13,51 % Mg
121. 49,25 % NaCl; 50,75 % KCl
122. 13,05 % KCl; 86,95 % MgCl<sub>2</sub>
123. 57,67 % MgO; 42,33 % CaO
124. 23,02 % BaCO<sub>3</sub>; 76,98 % MgCO<sub>3</sub>



# Rozdział 5

## Stężenia roztworów, stechiometria reakcji w roztworach

Maciej Walewski

### Spis treści

---

5.1	Pojęcie roztworu . . . . .	150
5.2	Wyrażanie składu roztworu . . . . .	150
5.2.1	Stężenie procentowe masowe . . . . .	151
5.2.2	Stężenie procentowe objętościowe . . . . .	154
5.2.3	Stężenie molowe . . . . .	156
5.2.4	Stężenie normalne . . . . .	157
5.2.5	Stężenie molalne . . . . .	160
5.2.6	Ułamek molowy . . . . .	160
5.3	Sporządzanie roztworów z czystych składników . . . . .	161
5.4	Rozcieńczanie, zatężanie i mieszanie roztworów o tych samych jednostkach stężeń . . . . .	164
5.5	Mieszanie dwóch roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach . . . . .	166
5.6	Przeliczanie stężeń roztworów . . . . .	171
5.7	Stechiometria roztworów . . . . .	173
5.8	Zadania . . . . .	178
5.9	Odpowiedzi . . . . .	187

---

## 5.1 Pojęcie roztworu

Roztworem nazywamy jednorodną mieszaninę dwóch lub więcej substancji. Pod względem stanu skupienia można wyróżnić roztwory gazowe, ciekłe i stałe. W roztworach gazowych i ciekłych cząsteczki (lub jony) przemieszczają się względem siebie ruchem chaotycznym, wynikającym z ruchów termicznych. Najprostsze w opisie są roztwory gazowe, czyli mieszaniny gazów (np. powietrze).

Roztwory stałe są osobną kategorią mieszanin i nazywane są czasami kryształami mieszanymi. W roztworach stałych cząsteczki lub jony mają ograniczone możliwości przemieszczania się, ale ciągle wykazują drgania termiczne. W roztworach stałych typu podstawieniowego jeden ze składników zastępuje drugi w węzłach sieci (np. roztwór stały AuAg). Znane są również roztwory stałe defektowe, w których w wyniku defektów część węzłów sieci jest pusta, oraz roztwory stałe międzywęzłowe, w których małe atomy (jony lub cząsteczki) drugiego składnika zajmują puste przestrzenie pomiędzy węzłami sieci krystalicznej (np. roztwór stały Bi-Li).

Ważnym typem roztworów, na którym się skoncentrujemy w tym rozdziale, są roztwory ciekłe. W roztworze ciekłym mamy do czynienia z ciekłym rozpuszczalnikiem, a substancją rozpuszczoną może być gaz, ciecz, lub ciało stałe. Przykładami takich roztworów są odpowiednio roztwory chłorowodoru, etanolu czy cukru w wodzie. Znaczenie roztworów w chemii wynika przede wszystkim z tego, że duża część reakcji chemicznych w laboratoriach chemicznych, przemyśle lub w środowisku naturalnym zachodzi w ciekłych (najczęściej wodnych) roztworach substancji.

## 5.2 Wyrażanie składu roztworu

W celu opisanie cech roztworu musimy jednoznacznie zdefiniować jego skład. Istnieje wiele sposobów określania składu roztworu. Umiejętność wyznaczania składu roztworu i przeliczanie jednych rodzajów stężeń na drugie należy do podstawowych umiejętności każdego chemika.

Ilość danego składnika, podobnie jak ilość roztworu, może być wyrażana poprzez masę, objętość lub liczbę moli. Daje to możliwość zdefiniowania wielu rozmaitych typów stężeń, będących odzwierciedleniem proporcji ilości składnika w stosunku do ilości roztworu (bądź mieszaniny). Można podawać proporcję masy składnika do masy innego składnika lub masy roztworu, proporcję odpowiednich objętości do objętości innego składnika lub objętości całkowitej lub proporcję liczby moli w odniesieniu do liczby moli innego składnika lub całkowitej liczby moli. Możliwe jest również wyrażanie ilości składników i ilości roztworu (mieszaniny) w różnych wielkościach: mole-objętość, mole-masa czy masa-objętość, co umożliwia wyrażanie stosunków ilościowych roztworów, mieszanin lub związków chemicznych łącznie co najwyżej na 18 sposobów.

Przy obliczeniach związanych ze stechiometrią wzorów chemicznych wyrażaliśmy stosunki ilościowe pierwiastków przez stosunek ilości moli atomów (lub liczby atomów we wzorze) jednego składnika do ilości moli atomów (lub liczby atomów) kolejnych składników związku chemicznego i wiązaliśmy wzór związku z jego składem procentowym masowym. To były również obliczenia stężeń i ich wzajemne przeliczanie.

W tym rozdziale opiszemy najbardziej popularne sposoby wyrażania składu, a więc wykorzystywane w życiu codziennym stężenie procentowe, używane szeroko w laboratoriach analitycznych stężenie molowe i normalne, popularne w naukach o ochronie środowiska jednostki ppm, ppb, a także stężenia molalne i ułamki molowe stosowane najczęściej w chemii fizycznej oraz inżynierii chemicznej.

W tym miejscu należy również zwrócić uwagę na możliwość zdefiniowania różnych jednostek w oparciu o tę samą wielkość, przykładem niech tu będzie niewymieniony jeszcze ułamek masowy, który pomnożony przez 100 daje nam procenty masowe, a pomnożony przez  $10^3$ ,  $10^6$  lub  $10^9$  daje promile, ppm i ppb, służące do wyrażania mniejszych i bardzo małych stężeń.

Składy roztworów i mieszanin wyrażamy najczęściej przez:

- **Ułamek masowy**  $u_m$ , z którego wywodzą się: **procentowość masowa**  $c_{\%m}$ , części na milion ppm  $c_{ppm}$  oraz części na miliard ppb  $c_{ppb}$ .
- **Ułamek objętościowy**  $u_V$ , z którego wywodzi się **procentowość objętościowa**  $c_{\%V}$ .
- **Ułamek molowy**  $u_M$  (oznaczany częściej przez  $x$ ), z którego wywodzi się **procentowość molowa**  $c_{\%M}$ . Pochodnymi tego stężenia są: **rozpuszczalność** związków wyrażana najczęściej przez liczbę gramów związku zawartych w 100 g roztworu nasyconego oraz **stężenie molalne** wyrażane przez liczbę moli związku przypadającą na 1 kg rozpuszczalnika.
- **Stężenie molowe** (ang. *molar concentration*)  $c_M$  wyrażane przez liczbę moli związku przypadającą na 1 dm<sup>3</sup> (1 l) roztworu; pochodną tego stężenia jest **stężenie normalne**  $c_N$  (zwane również formalnym) wyrażane przez liczbę równoważników związku przypadającą na 1 dm<sup>3</sup> roztworu.

Jeżeli nie podamy informacji, o jakim stężeniu procentowym mówimy, to domyślnie rozumiemy, że stężenie procentowe masowe  $\%_{(m/m)}$  dotyczy ciał stałych i roztworów; z jednym wyjątkiem – domyślnym stężeniem dla roztworu alkoholu etylowego w wodzie są procenty objętościowe  $\%_{(V/V)}$ . Dla gazów, domyślnym stężeniem procentowym jest stężenie procentowe objętościowe  $\%_{(V/V)}$ .

W przemyśle, np. przy produkcji cukru, kwasu siarkowego(VI) czy leków, używamy również innych sposobów wyrażania stężeń. Każdy z tych sposobów ma swoje zalety i wady w zależności od wymagań stawianych w dziedzinie, w której ma być używany. Należy jednak pamiętać, że w oficjalnych dokumentach (normy, patenty, dokumentacja technologiczna, literatura naukowa) należy używać jednostki stężeń tylko prawnie dopuszczonych do użytku.

### 5.2.1 Stężenie procentowe masowe

Stężenie procentowe masowe  $\%_{(m/m)}$  wywodzi się z ułamka masowego  $u_m$ , który jest równy masie składnika  $m_s$  przypadającej na jednostkę masy mieszaniny. W ogólnym przypadku wylicza się ze wzoru 5.1, w którym  $m$  oznacza całkowitą masę roztworu.

$$u_m = \frac{m_s}{m_r} \quad (5.1)$$

**Stężenie procentowe masowe**  $c_{\%m}$  podaje, ile kilogramów rozpuszczonej substancji zawarte jest w 100 kg roztworu.

Zazwyczaj jednak używa się gramów w definicji tego stężenia. Rodzaj użytych jednostek masy nie jest w tym przypadku istotny ponieważ stężenie procentowe masowe jest pochodną bezwymiarowego ułamka masowego, a więc zamiast kilogramów można użyć w liczniku i mianowniku wzoru 5.1 dowolnych (ale takich samych) jednostek masy – nawet uncji czy funtów.

$$c_{\%m} = u_m \cdot 100\% = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

**Przykład 5.1: Obliczanie stężenia procentowego masowego na podstawie zawartości substancji w roztworze.**

Roztwór zawiera 20 g sacharozy w 100 g roztworu. Jakie jest jego stężenie procentowe masowe?

**Rozwiązanie:** W ogólnym przypadku korzystamy ze wzoru 5.2.

$$c_{\%m} = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{20}{100} \cdot 100\% = 20\%$$

W tym wyjątkowym przykładzie, możemy opierając się na definicji stężenia procentowego masowego, bez jakiegokolwiek liczenia stwierdzić, że stężenie roztworu wynosi 20 %, natomiast dla każdej innej ilości roztworu trzeba wykonać obliczenia wg wzoru 5.2.

**Odpowiedź:** Stężenie tego roztworu wynosi 20 %.

**Przykład 5.2: Obliczanie stężenia procentowego masowego na podstawie masy substancji i masy rozpuszczalnika.**

W 100 g wody rozpuszczono 20,0 g soli kuchennej. Oblicz stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

**Rozwiązanie:** Biorąc pod uwagę, że całkowita masa roztworu  $m_r$  równa się sumie mas obu składników – substancji rozpuszczonej  $m_s$  i rozpuszczalnika  $m_w$ :

$$m_r = m_s + m_w = 20,0 + 100 = 120 \text{ g}$$

to po zastosowaniu wzoru 5.2 mamy:

$$c_{\%m} = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{20,0}{120} \cdot 100\% = 16,7\%$$

**Odpowiedź:** Stężenie tego roztworu wynosi 16,7 %.

W przypadku roztworów wodnych substancji zawierających uwodnione sole, woda wchodzi również w skład odmierzanej próbki związku. W takim przypadku jako masę substancji przyjmuje się masę bezwodnej soli. Jeżeli więc do sporządzenia roztworu siarczanu(VI) sodu możemy użyć  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , to w każdym przypadku jako masę substancji będziemy brać do obliczeń masę bezwodnego siarczanu(VI)sodu.

**Przykład 5.3: Obliczanie stężenia procentowego masowego dla hydratów.**

Na 100 g wody w roztworze przypada:

- a) 10,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- b) 10,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Oblicz stężenia procentowe tych roztworów.

**Rozwiązanie:** Po zastosowaniu wzoru 5.2 w przypadku a) otrzymamy:

$$c_{\%m} = \frac{10,0 \text{ g}}{110 \text{ g}} \cdot 100 \% = 9,09 \%$$

W przypadku b) musimy najpierw obliczyć masę bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zawartą w odważonej próbce. Do tego potrzebne są masy molowe bezwodnego związku i jego hydratu:

$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 322,20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bezwodny  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ma zatem masę:

$$m_s = 10,0 \cdot \frac{142,04}{322,20} = 4,41 \text{ g}$$

Stężenie procentowe wynosi:

$$c_{\%m} = \frac{4,41 \text{ g}}{110 \text{ g}} \cdot 100 \% = 4,01 \%$$

**Odpowiedź:** Stężenie roztworu wynosi a) 9,09%    b) 4,01%.

Przy oznaczeniach śladowych ilości substancji, zwłaszcza w chemii analitycznej i ochronie środowiska przyjęte jest określanie stężenia w częściach na milion – ppm (ang. *parts per million*), co odpowiada zawartości 1 mg substancji na 1 kg roztworu, a przy jeszcze większych rozcieńczeniach, także w częściach na miliard – ppb (ang. *parts per billion*), co odpowiada zawartości 1 µg substancji na 1 kg roztworu. Te stężenia wywodzą się, podobnie jak procenty masowe, z ułamków masowych – są to ułamki masowe pomnożone odpowiednio przez  $10^6$  lub  $10^9$ . Często w mianowniku wyrażenia zamiast masy używa się objętości; wówczas dla rozcieńczonych roztworów wodnych w takim przypadku można przyjąć, że objętość  $1 \text{ dm}^3$  jest równoważna masie 1 kg.

$$c_{\text{ppm}} = u_m \cdot 10^6 \quad 1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ mg}}{1 \text{ kg}} \quad (5.3)$$

$$c_{\text{ppb}} = u_m \cdot 10^9 \quad 1 \text{ ppb} = \frac{1 \text{ µg}}{1 \text{ kg}} \quad (5.4)$$

**Przykład 5.4: Przeliczanie zawartości substancji w roztworze na stężenie w ppm.**

Obliczyć stężenie jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w jednostkach ppm w roztworze zawierającym 0,100 g  $\text{NiSO}_4$  w objętości 1000 ml.

**Rozwiązanie:** Ustalamy masy molowe  $\text{Ni}^{2+}$  oraz  $\text{NiSO}_4$ :

$$M_{\text{Ni}^{2+}} = 58,69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_{\text{NiSO}_4} = 154,76 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Najpierw obliczamy masę  $\text{Ni}^{2+}$  w tym roztworze:

$$m_{\text{Ni}^{2+}} = 0,100 \cdot \frac{58,69}{154,76} = 0,0379 \text{ g} = 37,9 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

Zakładamy przy tym, że rozcieńczony roztwór ma masę liczbowo równą objętości (gęstość równa się  $1 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$ ). Korzystając ze wzoru 5.3 obliczamy teraz stężenie w ppm:

$$c_{\text{ppm}} = \frac{m_{\text{Ni}^{2+}}}{m_{\text{NiSO}_4}} \cdot 10^6 = \frac{37,9 \cdot 10^{-6}}{1,00} \cdot 10^6 = 37,9 \text{ ppm}$$

Alternatywnie, taki sam wynik można uzyskać używając jednostek podanych w 5.3:

$$c_{\text{ppm}} = \frac{37,9 \text{ mg}}{1,00 \text{ kg}} = 37,9 \text{ ppm}$$

**Odpowiedź:** Stężenie kationów  $\text{Ni}^{2+}$  w tym roztworze wynosi 37,9 ppm.

## 5.2.2 Stężenie procentowe objętościowe

Stężenie procentowe objętościowe  $\%_{(V/V)}$  stosuje się przede wszystkim dla roztworów gazowych. Wynika to z łatwości przeliczania procentów objętościowych gazu na ciśnienia cząstkowe oraz wielkości wyrażone w molach (ułamki molowe, procenty molowe), oczywiście przy założeniu, że mieszanina gazowa spełnia z wystarczającą dokładnością równanie stanu gazu doskonałego.

Dla roztworów cieczy w cieczach procentowość objętościowa jest rzadziej stosowana (z wyjątkiem roztworów alkoholu etylowego), ponieważ ma nieprzyjemną właściwość braku addytywności wskutek występowania zjawiska kontrakcji objętości. Kontrakcję objętości obserwuje się podczas mieszania czystych substancji bądź ich bardzo stężonych roztworów z rozpuszczalnikiem, a otrzymane roztwory nie są bardzo rozcieńczone. W wyniku zmieszania otrzymany roztwór na ogół wykazuje mniejszą objętość niż wynosi suma objętości składników, z których roztwór został otrzymany. Przykładowo, w przypadku sporządzania średnio stężonych roztworów wodnych etanolu otrzymany roztwór będzie miał objętość o około 4% mniejszą niż suma objętości etanolu i wody wziętych do jego sporządzenia.

Stężenie procentowe objętościowe wywodzi się z ułamka objętościowego  $u_V$ , który jest równy objętości składnika  $V_s$  przypadającej na jednostkę objętości roztworu  $V_r$  – w ogólnym przypadku wylicza się go ze wzoru 5.5.



$$u_V = \frac{V_s}{V_r} \quad (5.5)$$

**Stężenie procentowe objętościowe**  $c_{\%V}$  podaje, ile centymetrów sześciennych substancji rozpuszczonej jest zawarte w  $100 \text{ cm}^3$  roztworu.

Do celów obliczeniowych zamiast centymetrów sześciennych można użyć w liczniku i mianowniku objętości wyrażonych w dowolnych (ale takich samych) jednostkach – nawet kwart lub baryłek.

$$c_{\%V} = u_V \cdot 100\% = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\% \quad (5.6)$$

**Przykład 5.5: Obliczanie stężenia procentowego objętościowego mieszaniny cieczy.**

Roztwór zawiera  $20 \text{ cm}^3$  acetonu w  $100 \text{ cm}^3$  roztworu. Jakie jest jego stężenie procentowe objętościowe?

**Rozwiązanie:** W ogólnym przypadku korzystamy ze wzoru 5.6:

$$c_{\%V} = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\% = \frac{20}{100} \cdot 100\% = 20\%$$

W tym wyjątkowym przykładzie możemy, opierając się wyłącznie na definicji stężenia procentowego objętościowego, bez jakiegokolwiek liczenia stwierdzić, że stężenie roztworu wynosi 20 % objętościowych.

**Odpowiedź:** Stężenie tego roztworu wynosi  $20\%_{(V/V)}$ .

Proste przekształcenia pokazują, że w przypadku roztworów cieczy użyteczny może być poniższy wzór (gdzie  $d$  oznacza gęstość):

$$c_{\%V} = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\% = \frac{m_s/d_s}{m_r/d_r} \cdot 100\% = c_{\%m} \cdot \frac{d_r}{d_s}$$

$$c_{\%V} = c_{\%m} \cdot \frac{d_r}{d_s} \quad (5.7)$$

**Przykład 5.6: Przeliczanie stężeń procentowych objętościowych na stężenia procentowe masowe.**

Oblicz stężenie procentowe masowe wodnego roztworu etanolu o gęstości  $0,817 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$ , którego stężenie procentowe objętościowe wynosi 95,0 %. Gęstość czystego etanolu wynosi  $0,794 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Korzystając ze wzoru 5.7, po jego przekształceniu otrzymamy:

$$c_{\%m} = c_{\%V} \cdot \frac{d_s}{d_r} = 95,0 \cdot \frac{0,794}{0,817} = 92,3\%$$

**Odpowiedź:** Roztworowi etanolu o stężeniu 95,0 %<sub>(V/V)</sub> odpowiada roztwór o stężeniu 92,3 %<sub>(m/m)</sub>.

### 5.2.3 Stężenie molowe

W laboratoriach chemicznych najchętniej stosowanym sposobem wyrażenia składu roztworu jest stężenie molowe. Operowanie tego typu stężeniem jest wygodne w zastosowaniach chemicznych, bowiem łatwo jest określić ilość moli substancji, zawartą w określonej objętości roztworu. Roztwory dwóch różnych substancji o jednakowym stężeniu i objętości w tej samej temperaturze zawierają taką samą liczbę moli, a więc i jednakową liczbę cząsteczek substancji rozpuszczonej. Stąd, dla roztworów o jednakowym stężeniu molowym, właściwą proporcję liczby moli wyznaczoną przez współczynniki w równaniu reakcji można osiągnąć poprzez zmieszanie odpowiednich objętości roztworów. Jeżeli reakcja jest typu  $A + B \longrightarrow C$  (jeden mol A reaguje z jednym molem B), wystarczy wziąć jednakowe objętości roztworów A i B o tym samym stężeniu molowym. Dla reakcji typu  $A + 2B \longrightarrow C$  (jeden mol A reaguje z dwoma molami B) wystarczy zmieszać jedną objętość roztworu substancji A z dwiema objętościami roztworu substancji B (lub taką samą objętością roztworu B, ale o podwojonym stężeniu) itd.

**Stężenie molowe**  $c_M$  określa liczbę moli substancji zawartych w 1 dm<sup>3</sup> roztworu.

Stężenie molowe obliczamy z następującego wzoru ( $V_r$  to całkowita objętość roztworu wyrażona w dm<sup>3</sup>):

$$c_M = \frac{n_s}{V_r} \quad (5.8)$$

Jednostką stężenia molowego jest  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , co często w uproszczeniu zapisuje się po prostu jako M:

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 1 \text{ M}$$

W układzie SI podstawową jednostką objętości jest metr sześcienny. Wobec tego tę jednostkę stężenia powinniśmy wyrażać w kilomolach na metr sześcienny. Na szczęście nie powoduje to żadnych kłopotów obliczeniowych, ponieważ  $1 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 1 \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$ .

**Przykład 5.7:** Obliczanie stężenia molowego na podstawie zawartości składnika w roztworze.

Roztwór zawiera 20 g wodorotlenku sodu w 2,0 dm<sup>3</sup> roztworu. Oblicz jego stężenie molowe.

**Rozwiązanie:** Na początku obliczamy masę molową NaOH:

$$M_s = 40,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Następnie obliczamy liczbę moli NaOH:

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{20}{40,00} = 0,50 \text{ mol}$$

Teraz korzystamy ze wzoru 5.8:

$$c_M = \frac{n_s}{V_r} = \frac{0,50}{2,0} = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Odpowiedź:** Roztwór ma stężenie  $0,25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0,25 \text{ M}$ .

## 5.2.4 Stężenie normalne

Substraty reakcji chemicznych niezbyt często reagują ze sobą w stosunkach równomolowych. Wymaga to bilansowania reakcji chemicznych oraz używania wielu współczynników przy przeliczaniu mas reagentów. Próbę skutecznego pokonania tych problemów zastosowano już sto kilkadziesiąt lat temu wprowadzając równoważniki chemiczne (stało się to wcześniej niż jednoznaczne zdefiniowanie mola). Wprowadzenie równoważników chemicznych i stężeń normalnych, analogicznych do stężeń molowych, w których ilość substancji wyraża się przez równoważniki chemiczne zamiast moli, jest metodą uwzględnienia współczynników stechiometrycznych już na etapie sporządzania roztworów. Przeanalizujmy stosunki ilościowe występujące w reakcji zobojętnienia kwasu siarkowego(VI) przez wodorotlenek sodu:



Z równania reakcji wynika, że w reakcji całkowitego zobojętniania z jednym molem wodorotlenku sodu reaguje nie jeden mol, lecz połowa mola kwasu siarkowego(VI). Analogicznie, na 1 mol NaOH w reakcji całkowitego zobojętnienia zużywa się  $\frac{1}{3}$  mola  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Uogólnieniem tego podejścia do wszystkich reakcji chemicznych jest wprowadzenie pojęcia równoważnika chemicznego.

Stosunek mas reagujących ze sobą substancji (pierwiastków lub związków chemicznych) jest równy stosunkowi ich równoważników chemicznych.

Zgodnie z powyższym prawem równoważników Richtera **równoważnik chemiczny**  $R$  jest to ilość substancji (wielokrotność liczby moli), która w danych warunkach reaguje z jednym równoważnikiem chemicznym innej substancji. Równoważnik chemiczny danego związku może być różny w zależności od reakcji i podawany jest w walach (val). Masa jednego równoważnika chemicznego substancji wyrażona w gramach to **gramorównoważnik chemiczny**  $gR$ .

**Współczynnik równoważności**  $w$  można wyrazić jako stosunek:

$$w = \frac{M}{gR} = \frac{R}{n} \quad (5.9)$$

gdzie:  $w$  – współczynnik równoważności substancji ( $\frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ),  $M$  – masa molowa substancji ( $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ),  $gR$  – gramorównoważnik chemiczny substancji ( $\frac{\text{g}}{\text{val}}$ ),  $R$  – równoważnik chemiczny substancji (val),  $n$  – liczba moli substancji (mol).

Stąd:

$$R = wn \quad (5.10)$$

$$gR = \frac{M}{w} \quad (5.11)$$

Dla reakcji opisanej jako:



Współczynnik równoważności związku  $A$  można znaleźć jako:

$$w_A = \frac{nww(a, b, \dots)}{a} \quad (5.12)$$

W prostych reakcjach wymiany dla kwasów, zasad i soli współczynnik równoważności równy jest sumarycznemu ładunkowi kationów:

$$w = \sum q_+ = \left| \sum q_- \right| \quad (5.13)$$

W reakcjach redoks współczynnik równoważności równy jest liczbie elektronów wymienianych przez daną cząsteczkę lub jon w określonych warunkach.

**Przykład 5.8: Wyznaczanie współczynników równoważności i gramorównoważników.**

Wyznaczyć współczynniki równoważności i gramorównoważniki następujących substancji (w określonych warunkach):

- kwasu siarkowego(VI) w reakcji z zasadą
- zasadowego węglanu miedzi(II) w reakcji z kwasem
- manganianu(VII) potasu, który ulega redukcji w środowisku kwasowym

**Rozwiązanie:** Współczynnik równoważności kwasu siarkowego(VI) zgodnie z 5.13 wynosi  $w_{H_2SO_4} = 2 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ , zatem:

$$gR_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{w_{H_2SO_4}} = \frac{98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \frac{\text{val}}{\text{mol}}} = 49,04 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

Dla zasadowego węglanu miedzi(II)  $Cu_2(OH)_2CO_3$  obliczamy:

$$w_{Cu_2(OH)_2CO_3} = 2 \cdot (+2) = |2 \cdot (-2) + (-2)| = 4 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$$

$$gR_{Cu_2(OH)_2CO_3} = \frac{221,12}{4} = 55,28 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

W przypadku manganianu(VII) potasu wiemy, że ulega on redukcji w środowisku kwasowym do jonów  $Mn^{2+}$ , zatem z +7 na +2 stopień utlenienia (przytacza 5 elektronów). Tym samym

$w_{\text{KMnO}_4} = 5 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$  oraz:

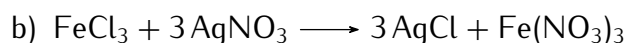
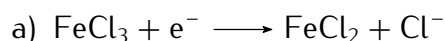
$$gR_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

**Odpowiedź:** Współczynniki równoważności i gramorównoważniki wynoszą odpowiednio:

a)  $w = 2 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ,  $gR = 49,04 \frac{\text{g}}{\text{val}}$     b)  $w = 4 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ,  $gR = 55,28 \frac{\text{g}}{\text{val}}$     c)  $w = 5 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ,  $gR = 31,61 \frac{\text{g}}{\text{val}}$ .

**Przykład 5.9: Doskonalenie obliczania gramorównoważników chemicznych w reakcjach chemicznych.**

Obliczyć gramorównoważniki chemiczne  $\text{FeCl}_3$  w podanych niżej reakcjach:



**Rozwiązanie:** W pierwszej reakcji  $\text{FeCl}_3$  pobiera jeden elektron, wobec czego gramorównoważnik wynosi:

$$gR = \frac{M}{w} = \frac{162,20}{1} = 162,20 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

Druga reakcja ma przebieg jonowy, zatem na podstawie 5.13 wiadomo, że  $w = 3$ :

$$gR = \frac{M}{w} = \frac{162,20}{3} = 54,07 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

**Odpowiedź:** Gramorównoważnik  $\text{FeCl}_3$  wynosi odpowiednio: a)  $162,20 \frac{\text{g}}{\text{val}}$     b)  $54,07 \frac{\text{g}}{\text{val}}$ .

Przedstawione trudności obliczania gramorównoważnika, jak również niejednoznaczność definicji spowodowały, że Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) nie zaleca stosowania tej jednostki. Jednakże ze względu na przyzwyczajenia i wygodę niekiedy nadal stosowane są one do obliczeń w chemii analitycznej, elektrochemii i niektórych działach chemii przemysłowej (np. twardość wody).

Teraz możemy już przystąpić do definicji stężenia normalnego.

**Stężenie normalne**  $c_N$  to liczba równoważników substancji rozpuszczonych w  $1 \text{ dm}^3$  roztworu.

$$c_N = \frac{R_s}{V_r} = \frac{w_s \cdot n_s}{V_r} = w_s \cdot c_M \quad (5.14)$$

gdzie:  $c_N$  – stężenie normalne substancji ( $\frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ , N),  $R_s$  – równoważnik chemiczny substancji (val),  $V_r$  – objętość roztworu ( $\text{dm}^3$ ),  $w_s$  – współczynnik równoważności substancji ( $\frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ),  $n_s$  – liczba moli substancji (mol),  $c_M$  – stężenie molowe substancji ( $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , M).

Równoważnik najczęściej stanowi wielokrotność liczby moli, więc stężenie normalne jest albo równe, albo większe od stężenia molowego. Roztwór o stężeniu  $1 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  nazywa się jednonormalnym i często oznacza jako 1 N.

Stężenie normalne powszechnie wykorzystuje się do obliczeń stechiometrycznych reakcji chemicznych. Wystarczy znać tylko główne substraty i produkty reakcji, by można wykonywać obliczenia stechiometryczne bez potrzeby bilansowania reakcji wykorzystując do tych obliczeń wzór analogiczny do używanego w rozcieńczaniu roztworów:

$$c_{N1} V_1 = c_{N2} V_2 \quad (5.15)$$

Wzór ten wykorzystuje się powszechnie w analizie ilościowej miareczkowej (wolumetrycznej).

### 5.2.5 Stężenie molalne

Stężenie molalne (dawniej w układzie MKS nazywane molarnym) jest wielkością określającą liczbę moli substancji  $n_s$  rozpuszczonych w 1 kg rozpuszczalnika (lub liczbę milimoli substancji rozpuszczonych w 1 g rozpuszczalnika). Jednostką stężenia molalnego jest  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$  (oznaczane też jako 1 m).

$$c_m = \frac{n_s}{m_{\text{rozp}}} \quad (5.16)$$

Stężenie molalne dość rzadko bywa używane w obliczeniach analitycznych. Używa się go m.in. w obliczeniach dotyczących koligatywnych właściwości roztworów (ciśnienie osmotyczne, podwyższenie temperatury wrzenia lub obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu). Zaletą stosowania stężenia molalnego jest fakt, że w przeciwieństwie do stężenia molowego i normalnego nie zależy ono od temperatury. Poza tym stężenie molalne jest łatwo przeliczalne na ułamek molowy lub procent masowy. Dla rozcieńczonych roztworów wodnych stężenie molowe jest całkiem dobrym przybliżeniem stężenia molalnego.

#### Przykład 5.10: Obliczanie stężenia molalnego roztworu.

W 50,0 g wody rozpuszczono 1,60 g bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II). Obliczyć molalność tego roztworu.

**Rozwiązanie:** Zgodnie z definicją stężenia molalnego (wzór 5.16) obliczamy liczbę moli siarczanu(VI) miedzi(II) oraz masę rozpuszczalnika w kilogramach. Po odpowiednim podzieleniu tych liczb przez siebie otrzymamy szukane stężenie.

$$n_s = \frac{m}{M} = \frac{1,60}{160} = 0,0100 \text{ mol}$$

$$c_m = \frac{n_s}{m_r} = \frac{0,0100}{0,0500} = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

**Odpowiedź:** Stężenie molalne tego roztworu wynosi  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ .

### 5.2.6 Ułamek molowy

Kolejnym stężeniem, używanym przede wszystkim przez fizykochemików, jest ułamek molowy. W podstawowych obliczeniach chemicznych wykorzystuje się często prostą proporcjonalność ułamków molowych i ciśnień cząstkowych mieszanin gazowych.

Ułamek molowy  $x$  (poprzednio oznaczany jako  $u_M$ ) składnika A w roztworze określa się stosunek liczby moli tego składnika do całkowitej liczby moli wszystkich składników w roztworze.

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (5.17)$$

Suma ułamków molowych wszystkich składników zawsze wynosi 1.

$$\sum_i x_i = 1$$

#### Przykład 5.11: Obliczanie stężeń wyrażonych w ułamkach molowych.

Obliczyć ułamki molowe składników roztworu powstałego przez rozpuszczenie 29,2 g NaCl i 37,3 g KCl w 342 g wody.

**Rozwiązanie:** Najpierw obliczamy masy molowe oraz liczby moli poszczególnych składników:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{342}{18,0} = 19,0 \text{ mol}$$

$$M_{\text{NaCl}} = 58,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad n_{\text{NaCl}} = \frac{29,2}{58,4} = 0,500 \text{ mol}$$

$$M_{\text{KCl}} = 74,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad n_{\text{KCl}} = \frac{37,3}{74,6} = 0,500 \text{ mol}$$

Całkowita liczba moli wynosi:

$$\sum n = 19,0 + 0,500 + 0,500 = 20,0$$

Ułamki molowe obliczamy dzieląc liczbę moli poszczególnych składników przez całkowitą liczbę moli:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{19,0}{20,0} = 0,950 \quad x_{\text{NaCl}} = \frac{0,500}{20,0} = 0,250 \quad x_{\text{KCl}} = \frac{0,500}{20,0} = 0,250$$

**Odpowiedź:** Ułamki molowe składników tego roztworu wynoszą odpowiednio:  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,950$ ,  $x_{\text{NaCl}} = 0,250$  i  $x_{\text{KCl}} = 0,250$ .

## 5.3 Sporządzanie roztworów z czystych składników

W praktyce laboratoryjnej często mamy do czynienia z koniecznością sporządzania roztworów o określonym składzie i stężeniu. Przy sporządzaniu roztworów z czystych składników należy pamiętać, że ciała stałe odważa się na wagach analitycznych, bez względu na to, jakie stężenie nas interesuje, natomiast ciecze można odważać lub odmierzać ich określoną objętość. Do odmierzania w miarę dokładnych objętości roztworów wodnych i niektórych cieczy organicznych

wykorzystujemy pipety jednomiarowe lub wielomiarowe, kolby miarowe i biurety. Do przeliczania objętości cieczy na masę lub mole potrzebna jest znajomość gęstości czystej cieczy. Jeśli nie znamy gęstości cieczy trzeba ją zmierzyć areometrem lub wyznaczyć w piknometrze. Błąd popełniony podczas ważenia jest zwykle niewielki w porównaniu z błędami odczytu poziomu cieczy w kolbie miarowej lub pipecie.

Roztwory o stężeniach molowych i normalnych oraz wyrażonych w procentach objętościowych sporządza się zwykle w kolbach miarowych przez rozpuszczenie próbki w niewielkiej ilości rozpuszczalnika, a następnie dopełnienie kolby rozpuszczalnikiem do określonej objętości. W ten sposób bez znajomości gęstości otrzymanego roztworu (za wyjątkiem roztworów bardzo rozcieńczonych, kiedy to gęstość roztworu można przybliżyć gęstością rozpuszczalnika) nie znamy dokładnej ilości dodanego rozpuszczalnika. Gęstość wody zazwyczaj przyjmujemy za  $1,00 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$ .

Mieszając czyste ciecze lub ich stężone roztwory z rozpuszczalnikiem należy brać pod uwagę zjawisko kontrakcji objętości i dokonać pomiaru końcowej objętości roztworu. Wystąpieniu zjawiska kontrakcji towarzyszy wyraźny efekt cieplny (obserwujemy rozgrzanie się roztworu po zmieszaniu). Przygotowując roztwory mianowane na bazie odważek analitycznych (fiksali) należy postępować zgodnie z instrukcją ich stosowania i pamiętać, że nie dla każdej reakcji gramorównoważnik danej substancji będzie miał taką samą masę.

Do obliczeń związanych ze sporządzaniem roztworów o określonym stężeniu używamy przekształconych wzorów 5.1–5.17 stosowanych przy obliczaniu stężeń na podstawie zawartości składników w roztworze.

**Przykład 5.12: Sporządzanie roztworu o zadanym stężeniu procentowym masowym.**

Ile gramów soli kuchennej NaCl oraz jaką objętość wody potrzeba do sporządzenia 1,50 kg 2,00 % roztworu soli?

**Rozwiązanie:** Korzystamy z przekształconego wzoru 5.2.

$$m_s = \frac{c_{\%m} \cdot m_r}{100\%} = \frac{2,00 \cdot 1,50 \cdot 10^3}{100} = 30,0 \text{ g}$$

Całkowita masa roztworu jest sumą masy wody i soli, czyli:

$$m_w = m_r - m_s = 1500 - 30 = 1470 \text{ g}$$

Przyjmując gęstość wody  $1,000 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  otrzymamy:

$$V_w = \frac{m_w}{d_w} = \frac{1470}{1,000} = 1470 \text{ cm}^3 = 1,470 \text{ dm}^3$$

Wynik końcowy zaokrąglamy do trzech cyfr znaczących.

**Odpowiedź:** Do sporządzenia wymaganego roztworu NaCl potrzeba 30,0 g soli oraz 1,47 dm<sup>3</sup> wody.

**Przykład 5.13: Sporządzania roztworu o zadanym stężeniu molowym.**

Obliczyć masę glukozy C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> potrzebną do sporządzenia 250 cm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu 0,280  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .



**Rozwiązanie:** Obliczamy masę molową glukozy  $M_s = 180,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , a następnie korzystamy z odpowiednio przekształconego wzoru 5.8.

$$m_s = c_M \cdot V_r \cdot M_s = 0,280 \cdot 0,250 \cdot 180,16 = 12,6 \text{ g}$$

Aby sporządzić roztwór, odważoną próbkę glukozy przenosimy ilościowo do kolby miarowej i po rozpuszczeniu glukozy dopełniamy wodą do objętości  $250 \text{ cm}^3$ .

**Odpowiedź:** Do sporządzenia tego roztworu potrzeba 12,6 g glukozy.

**Przykład 5.14: Sporządzania roztworu o zadanym stężeniu molalnym.**

Obliczyć masę  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  potrzebną do sporządzenia 300 g roztworu o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ .

**Rozwiązanie: Sposób 1.** Interpretujemy wzór 5.16 definiujący stężenie molalne. Na 1000 g wody w roztworze o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$  musi przypadać 0,150 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o masie molowej  $106,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , a więc i 0,150 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  o masie molowej  $286,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

Roztwór zawierający 1000 g wody musi ważyć  $1000 + 0,150 \cdot 106,0 = 1015,9 \text{ g}$  i zawierać  $0,150 \cdot 286,1 = 42,9 \text{ g}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Należy więc znaleźć współczynnik skali pozwalający przeskalować problem z 1015,9 g do 300 g i przemnożyć 42,9 g przez ten współczynnik.

$$\frac{300}{1015,9} = \frac{x}{42,9}$$

$$x = 12,7 \text{ g}$$

**Sposób 2.** Woda w roztworze pochodzi z dodanego rozpuszczalnika oraz wody krystalizacyjnej soli, zatem (w celu zachowania spójnych jednostek masy molowe wyrazimy w  $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ):

$$m_{\text{rozp}} = m_w + m_s \cdot \frac{10M_w}{M_s} = m_w + m_s \cdot \frac{0,180}{0,286} = m_w + 0,629m_s$$

Wychodząc ze wzoru 5.16 i podstawiając powyższe oraz  $n = \frac{m}{M}$  dostajemy:

$$c_m = \frac{n_s}{m_{\text{rozp}}} = \frac{m_s}{M_s \cdot m_{\text{rozp}}} = \frac{m_s}{0,286 \cdot (m_w + 0,629m_s)}$$

Zatem:

$$\frac{m_s}{0,286m_w + 0,180m_s} = 0,150$$

Wiemy również, że:

$$m_s + m_w = 300 \text{ g} = 0,300 \text{ kg}$$

Dostajemy układ równań:

$$\begin{cases} \frac{m_s}{0,286m_w + 0,180m_s} = 0,150 \\ m_s + m_w = 0,300 \end{cases}$$

Po jego rozwiązaniu dostajemy:

$$m_s = 0,0127 \text{ kg} = 12,7 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** Do sporządzenia tego roztworu potrzeba 12,7 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

## 5.4 Rozcieńczanie, zatężanie i mieszanie roztworów o tych samych jednostkach stężeń

Obliczenia prowadzi się w oparciu o bilans ilości składników wyrażonej przez liczby moli, masy lub objętości. Przy obliczeniach stężeń molowych i normalnych oraz procentowości objętościowej roztworów, rozpuszczalnik traktuje się jako składnik uzupełniający (dodaje się go w takiej ilości, aby otrzymać potrzebną objętość). Tylko w przypadku roztworów niezbyt stężonych można uznać ich objętości za wielkości addytywne.

Przy rozcieńczaniu i zatężaniu roztworów, których stężenia wyraża się ułamkami molowymi lub przez stężenie molalne, konieczne jest przeliczanie stężeń na stężenia procentowe masowe, a po wykonaniu operacji rozcieńczania (lub zatężania) ponowne przeliczanie do ułamków molowych lub stężeń molalnych. Taki sposób postępowania wynika z braku możliwości bezpośredniego pomiaru liczby moli. Jeżeli roztwory są niezbyt rozcieńczone i używamy ich objętości, a nie mas, to do przeliczeń potrzebne są również gęstości tych roztworów.

Wyprowadźmy wzór na rozcieńczanie, zatężanie i mieszanie roztworów, których stężenia wyrażono w procentach masowych. Masa składnika  $m_s$  roztworu o masie  $m_r$  o stężeniu  $c_{\%m}$  procent masowych wynosi:

$$m_s = \frac{m_r \cdot c_{\%m}}{100 \%}$$

Masa składnika  $m_s$  rozpuszczonego w kilku roztworach wyjściowych (w tym przypadku dwóch) wynosi:

$$m_s = \frac{m_1 \cdot c_{\%1}}{100 \%} + \frac{m_2 \cdot c_{\%2}}{100 \%}$$

Tych roztworów może być więcej, w szczególności może być to również woda o stężeniu  $c = 0 \%$  – wówczas mamy rozcieńczanie roztworu. W wyniku zmieszania powstanie nowy roztwór o masie  $m_1 + m_2$  i stężeniu  $c_{\%x}$ , co zapisujemy równaniem:

$$\frac{m_1 \cdot c_{\%1}}{100 \%} + \frac{m_2 \cdot c_{\%2}}{100 \%} = \frac{(m_1 + m_2) \cdot c_{\%x}}{100 \%}$$

Po pomnożeniu obu stron równania przez 100 otrzymamy:

$$m_1 \cdot c_{\%1} + m_2 \cdot c_{\%2} = (m_1 + m_2) \cdot c_{\%x} \quad (5.18)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób uniwersalny wzór pozwalający po odpowiednich przekształceniach na obliczenia związane z rozcieńczaniem, zatężaniem i mieszaniem ze sobą roztworów o stężeniach wyrażonych w procentowych masowych, np.:

- Mieszanie roztworów:

$$c_{\%x} = \frac{m_1 \cdot c_{\%1} + m_2 \cdot c_{\%2}}{m_1 + m_2} \quad (5.19)$$

- Rozcieńczanie roztworów ( $m_2$  – masa dodanej wody):

$$c_{\%x} = \frac{m_1 \cdot c_{\%1}}{m_1 + m_2} \quad (5.20)$$

- Zatężanie roztworów ( $m_2$  – masa odparowanej wody):

$$c_{\%x} = \frac{m_1 \cdot c_{\%1}}{m_1 - m_2} \quad (5.21)$$

We wzorach 5.20 i 5.21 w liczniku wyrażenia znika  $m_2 c_{\%2}$ , ponieważ stężenie składnika w czystej wodzie jest zerowe ( $c_{\%2} = 0\%$ ).

W powyższych wzorach można zastąpić stężenia procentowe masowe przez stężenia molalne, rozpuszczalności (gramy substancji na 100 g rozpuszczalnika) lub ułamki molowe przeliczone na stężenia procentowe masowe.

Można też te wzory rozszerzyć na inne stężenia – zamiast stężeń procentowych masowych i mas można użyć stężeń procentowych objętościowych, stężeń molowych, normalnych lub gęstości, ale wtedy zamiast mas roztworów trzeba użyć ich objętości (jeśli występuje kontrakcja objętości roztworu podczas mieszania to zamiast sumy lub różnicy objętości trzeba użyć faktycznej końcowej objętości otrzymanego roztworu). Otrzymujemy wówczas wzór 5.22 (i jego pochodne), gdzie  $c_M$  oznacza jedno z wymienionych w tym akapicie stężeń lub gęstość roztworu.

$$V_1 \cdot c_{M1} + V_2 \cdot c_{M2} = (V_1 + V_2) \cdot c_{Mx} \quad (5.22)$$

Dość zaskakująca, w pierwszej chwili, jest możliwość użycia gęstości roztworów i objętości (przy założeniu, że objętości są wielkościami addytywnymi). Poniższe przekształcenia pokazują, że mamy do czynienia po prostu z tożsamością matematyczną:

$$d_1 V_1 + d_2 V_2 = d_x (V_1 + V_2) \quad (5.23)$$

$$\frac{m_1}{V_1} V_1 + \frac{m_2}{V_2} V_2 = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2} (V_1 + V_2)$$

Można też wykonywać obliczenia mieszania ze sobą roztworów, których stężenia wyrażone są różnymi jednostkami stężeń, ale pod warunkiem, że ich stężenia i ilości uda się przeliczyć do wspólnych, wymienionych tutaj kombinacji stężeń i ilości roztworów.

#### Przykład 5.15: Rozcieńczanie roztworu o stężeniu wyrażonym w procentach objętościowych.

Zmieszano 500 cm<sup>3</sup> wody oraz 500 cm<sup>3</sup> spirytusu (wodny roztwór etanolu  $c_{\%V} = 96,0\%$ ). Po zmieszaniu i ochłodzeniu roztworu zmierzono jego objętość, która wynosiła  $V = 960$  cm<sup>3</sup>. Oblicz procentowość objętościową otrzymanego roztworu.

**Rozwiązanie:** *Sposób 1.* Dwukrotnie korzystamy ze wzoru 5.6. Najpierw obliczamy objętość

czystego alkoholu zawartą w 500 cm<sup>3</sup> spirytusu:

$$V_s = 500 \text{ cm}^3 \cdot 0,960 = 480 \text{ cm}^3$$

Następnie obliczamy nowe stężenie roztworu po rozcieńczeniu:

$$c_{\%V} = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\% = \frac{480}{960} \cdot 100\% = 50,0\%$$

*Sposób 2.* Korzystamy z przekształconego wzoru 5.22 pamiętając o kontrakcji objętości:

$$c_{\%V} = \frac{V_1 c_{\%1}}{V_r} = \frac{500 \cdot 98,0}{960} = 50,0\%$$

**Odpowiedź:** Stężenie roztworu po rozcieńczeniu wynosi 50,0 % objętościowych.

## 5.5 Mieszanie dwóch roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach

Obliczenia, podobnie jak w przypadku rozcieńczania, możemy prowadzić w oparciu o bilans masy lub liczby moli składnika roztworu. Można też korzystać z gotowych wzorów 5.18 lub 5.19. Praktycznie, często posługujemy się tzw. regułą (krzyżówką) rozcieńczeń (wzór 5.24), która wynika z przekształcenia wzoru 5.18.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_{\%X} - c_{\%2}}{c_{\%1} - c_{\%X}} \quad (5.24)$$

Krzyżówkę rozcieńczeń przedstawia się zwykle w postaci schematu (całkowicie równoważnego ze wzorami 5.18 i 5.24):

$$\begin{array}{ccc}
 c_{\%1} & & c_{\%X} - c_{\%2} \quad (\text{części masowych}) \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & c_{\%X} & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
 c_{\%2} & & c_{\%1} - c_{\%X} \quad (\text{części masowych})
 \end{array} \quad (5.25)$$

Ten schemat interpretujemy w sposób następujący: w celu otrzymania roztworu o stężeniu  $c_{\%X}$  należy mieszać  $c_{\%X} - c_{\%2}$  części masowych roztworu o stężeniu  $c_{\%1}$  z  $c_{\%1} - c_{\%X}$  częściami masowymi roztworu o stężeniu  $c_{\%2}$ . Jeden z roztworów może być rozpuszczalnikiem (wówczas  $c_{\%2} = 0\%$ ) albo czystym składnikiem (wówczas  $c_{\%1} = 100\%$ ). Zakładamy, że  $c_{\%1} > c_{\%X} > c_{\%2}$ . Ograniczeniem tego schematu jest możliwość mieszania tylko dwóch roztworów.

Przedstawiony powyżej schemat krzyżowy można również wykorzystać do obliczeń stężeń roztworów uzyskanych ze zmieszania roztworów o znanych stężeniach molowych, normalnych lub gęstościach, kiedy ilości roztworów wyrazi się przez objętości i jednocześnie można pominąć kontrakcję objętości.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_{Mx} - c_{M2}}{c_{M1} - c_{Mx}} \quad (5.26)$$

$$\begin{array}{ccc} c_{M1} & \diagdown & c_{Mx} - c_{M2} \text{ (części objętościowych)} \\ & & \diagup \\ & c_{Mx} & \\ & \diagdown & \\ c_{M2} & \diagup & c_{M1} - c_{Mx} \text{ (części objętościowych)} \end{array} \quad (5.27)$$

Ten schemat interpretujemy w sposób następujący: w celu uzyskania roztworu o stężeniu molowym  $c_{Mx}$  należy  $c_{Mx} - c_{M2}$  części objętościowych roztworu o stężeniu  $c_{M1}$  zmieszać z  $c_{M1} - c_{Mx}$  częściami objętościowymi roztworu o stężeniu  $c_{M2}$ . Zakładamy, że  $c_{M1} > c_{Mx} > c_{M2}$ .

Posługując się „krzyżówką rozcieńczeń” należy pamiętać, że ilości roztworów wyraża się w jednostkach masowych dla stężeń procentowych masowych oraz w jednostkach objętościowych dla stężeń molowych, normalnych oraz gęstości (nie używa się krzyżówki rozcieńczeń, jeśli występuje wyraźna kontrakcja objętości). Jeżeli miesza się roztwory, których stężenia wyrażone są w różnych jednostkach, to najpierw należy przeliczyć ich stężenia na te same jednostki.

Z krzyżówki rozcieńczeń wynika, że jako wynik otrzymujemy stosunek masowy (lub objętościowy) mieszaniny roztworów, a nie bezwzględne ilości tych roztworów. Aby móc policzyć zadanie liczbowo, a nie symbolicznie, trzeba znać ilość końcowego roztworu lub jedną z ilości roztworu początkowego oraz wszystkie stężenia. Jedno ze stężeń może być nieznane, ale wówczas trzeba podać ilości obu roztworów. Obliczenie ilości roztworów potrzebnych do sporządzenia określonej ilości roztworu o znanym stężeniu można dokonać na podstawie proporcji.

#### Przykład 5.16: Rozcieńczanie roztworu o stężeniu wyrażonym w procentach masowych.

Ile gramów wody należy dodać do 40,0 g 5,00 % roztworu, aby otrzymać roztwór 2,00 %.

**Rozwiązanie:** *Sposób 1.* Korzystamy ze wzoru 5.2 definiującego stężenie procentowe masowe, z którego po odpowiednim przekształceniu obliczamy masę roztworu po rozcieńczeniu:

$$m_{\text{roztw}} = \frac{m_s}{c_{\%}} \cdot 100 \% = \frac{40,0 \cdot 0,0500}{2,00} \cdot 100 \% = 100 \text{ g}$$

Masę wody, jaką należy dodać do roztworu obliczamy jako różnicę między masą roztworu po i przed rozcieńczeniem:

$$m_w = 100 - 40 = 60 \text{ g}$$

*Sposób 2.* Wykonujemy obliczenie bilansu ilości soli w początkowym i końcowym roztworze lub korzystamy z równoważnego wzoru 5.18, w którym  $m_2$  i  $c_{\%2}$  dotyczą wody:

$$m_1 c_{\%1} + m_2 c_{\%2} = (m_1 + m_2) c_{\%x}$$

$$40,0 \cdot 5,00 = (40,0 + m_2) \cdot 2,00$$

$$m_2 = 60,0 \text{ g}$$

**Sposób 3.** Stosujemy krzyżówkę rozcieńczeń 5.25:

$$\begin{array}{ccc}
 5\% & & 2 - 0 = 2 \text{ części masowe (40,0 g)} \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & 2\% & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
 0\% & & 5 - 2 = 3 \text{ części masowe (60,0 g)}
 \end{array}$$

**Odpowiedź:** W celu rozcieńczenia należy do roztworu początkowego dodać 60,0 g wody.

**Przykład 5.17: Mieszanie roztworów o znanych stężeniach procentowych masowych.**

Obliczyć ile gramów 65 % roztworu pewnej soli oraz ile gramów 15 % roztworu tej samej soli należy zmieszać ze sobą, aby uzyskać 400 g 25 % roztworu tej soli.

**Rozwiązanie:** Stosujemy krzyżówkę rozcieńczeń 5.25:

$$\begin{array}{ccc}
 65\% & & 25 - 15 = 10 \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & 25\% & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
 15\% & & 65 - 25 = 40
 \end{array}$$

Z powyższych rozważań wiemy, że stosunek mas roztworów to  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{10}{40}$ , a ponadto  $m_1 + m_2 = 400$  g, zatem otrzymujemy układ równań:

$$\begin{cases} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{4} \\ m_1 + m_2 = 400 \end{cases}$$

Jego rozwiązanie to:

$$m_1 = 80 \text{ g} \quad m_2 = 320 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** Tę ilość roztworu 25 % otrzymamy przez zmieszanie 80 g roztworu 65 % oraz 320 g roztworu 15 %.

**Przykład 5.18: Mieszanie roztworów o znanym stężeniu procentowym masowym oraz o stężeniu molowym.**

W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać 67,0 % kwas azotowy(v) o gęstości  $d = 1,41 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  z roztworem tego kwasu o stężeniu  $2,50 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór  $10,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Plan:** Przeliczamy stężenie procentowe masowe na stężenie molowe, a następnie korzystamy ze wzoru 5.24.

**Rozwiązanie:**  $1,00 \text{ dm}^3$  tego roztworu posiada masę:

$$m_r = dV = 1,41 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 1000 \text{ cm}^3 = 1410 \text{ g}$$

Z czego 67,0% to  $\text{HNO}_3$ :

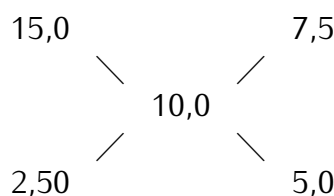
$$m_s = \frac{m_r \cdot c_{\%}}{100\%} = \frac{1410 \cdot 67,0}{100} = 944,7 \text{ g}$$

Masa molowa  $\text{HNO}_3$  to  $M_s = 63,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , zatem:

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{944,7}{63,0} = 15,0 \text{ mol}$$

Stężenie molowe tego roztworu wynosi tym samym:

$$c_{M1} = \frac{n_s}{V_r} = \frac{15,0}{1,00} = 15,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$



**Odpowiedź:** Aby otrzymać  $10,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  roztwór  $\text{HNO}_3$  należy mieszać roztwór 67,0% z roztworem  $2,50 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  w stosunku objętościowym jak  $7,5 : 5,0 = 3 : 2$  (i ewentualnie uzupełnić wodą do określonej objętości równej sumie objętości użytych roztworów, jeśli wystąpi wyraźna kontrakcja objętości).

#### Przykład 5.19: Rozcieńczanie roztworu o znanym stężeniu molowym.

Jaką objętość  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  kwasu można otrzymać rozcieńczając wodą  $250 \text{ cm}^3$   $0,750 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  roztworu tego kwasu?

**Rozwiązanie:** *Sposób 1.* Wychodząc ze wzoru 5.22 i podstawiając  $c_{M2} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dostajemy:

$$c_{M1} V_1 = c_{Mx} (V_1 + V_2)$$

Oznaczając sumaryczną objętość jako  $V_x = V_1 + V_2$  dostajemy:

$$V_x = \frac{c_{M1} V_1}{c_{Mx}} = \frac{0,750 \cdot 250}{0,150} = 1250 \text{ cm}^3$$

*Sposób 2.* Liczba moli substancji rozpuszczonej podczas rozcieńczania jest stała, więc:

$$n_1 = n_2$$

$$c_{M1} V_1 = c_{M2} V_2$$

Zatem:

$$V_2 = \frac{c_{M1} V_1}{c_{M2}} = \frac{0,750 \cdot 250}{0,150} = 1250 \text{ cm}^3$$

**Odpowiedź:** Objętość wody potrzebna do sporządzenia tego roztworu wynosi  $1,25 \text{ dm}^3$  (w odpowiedzi pamiętajmy o trzech cyfrach znaczących).

**Przykład 5.20: Rozcieńczanie roztworu o znanym stężeniu normalnym.**

Do jakiej objętości wody należy wlać  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,500 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?

**Rozwiązanie:** Wychodząc ze wzoru 5.26 i podstawiając  $c_{N2} = 0 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  dostajemy:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_{Nx}}{c_{N1} - c_{Nx}}$$

Po przekształceniu:

$$V_2 = \frac{V_1(c_{N1} - c_{Nx})}{c_{Nx}} = \frac{100 \cdot (0,500 - 0,100)}{0,100} = 400 \text{ cm}^3$$

**Odpowiedź:** Potrzebna objętość wody wynosi  $400 \text{ cm}^3$  (dla roztworów rozcieńczonych nie musimy obawiać się kontrakcji objętości).

**Przykład 5.21: Zateżnianie roztworu o znanym stężeniu procentowym masowym przez dodatek składnika.**

Obliczyć masę soli oraz masę 20,0% roztworu tej soli potrzebnych do sporządzenia 500 g 25,0% roztworu tej soli.

**Rozwiązanie:** Wychodząc ze wzoru 5.26 i podstawiając  $c_{\%1} = 100\%$  (czysta sól) dostajemy:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_{\%x} - c_{\%2}}{c_{\%1} - c_{\%x}} = \frac{25 - 20}{100 - 25}$$

Ponadto z treści zadania wiadomo, że  $m_1 + m_2 = 500 \text{ g}$ . Otrzymujemy układ równań:

$$\begin{cases} \frac{m_1}{m_2} = \frac{5}{75} \\ m_1 + m_2 = 500 \end{cases}$$

Po jego rozwiązaniu dostajemy:

$$m_1 = 31,25 \text{ g} \quad m_2 = 468,75 \text{ g}$$

**Odpowiedź:** Aby uzyskać 500 g roztworu 25,0% należy dodać 31 g soli do 469 g roztworu 20,0%.

W tym zadaniu pojawia się problem dopasowania liczby cyfr znaczących w odpowiedzi. Zgodnie z zasadami obowiązującymi dla dodawania i odejmowania w tym przypadku o liczbie cyfr znaczących w odpowiedzi decyduje najmniejsza ilość miejsc dziesiętnych spośród liczb wziętych do tych działań. W naszym przypadku decydują o tym miejsca dziesiętne liczby 500, a więc wszystkie masy zaokrąglamy do liczb całkowitych.



**Przykład 5.22: Zatężanie roztworu o znanym stężeniu procentowym masowym przez dodatek składnika.**

Ile gramów NaCl należy dodać do 300 g 20,0 % roztworu tej soli, aby otrzymać roztwór 28,0 %?

**Rozwiązanie:** Korzystamy dwukrotnie ze wzoru 5.2:

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

Masa soli w roztworze to:

$$m_s = \frac{m_r \cdot c_{\%}}{100 \%} = \frac{300 \cdot 20,0}{100} = 60,0 \text{ g}$$

Przez  $x$  oznaczamy ilość dodanego chlorku sodu:

$$28,0 \% = \frac{60,0 + x}{300 + x} \cdot 100 \%$$

Stąd:

$$\begin{aligned} 0,28 \cdot (300 + x) &= 60 + x \\ x &= 33,3 \text{ g} \end{aligned}$$

**Odpowiedź:** Masa NaCl potrzebna do sporządzenia tego roztworu wynosi 33,3 g.

Podczas zatężania roztworów przez odparowanie rozpuszczalnika, gdy ich stężenia zdefiniowane są molowością lub normalnością roztworu, stosujemy odpowiednio przekształcony wzór 5.22.

**Przykład 5.23: Zatężanie roztworu o znanym stężeniu molowym przez odparowanie rozpuszczalnika.**

Ile wody należy odparować z 200 cm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu 0,100  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o stężeniu 2,00  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?

**Rozwiązanie:** Stosujemy wzór 5.22, w którym zakładamy  $c_{M2} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ :

$$c_{M1} V_1 + c_{M2} V_2 = c_{Mx} (V_1 + V_2)$$

Stąd:

$$V_2 = \frac{V_1 (c_{M1} - c_{Mx})}{c_{Mx}} = \frac{200 \cdot (0,100 - 2,00)}{2,00} = -190 \text{ cm}^3$$

**Odpowiedź:** W celu zatężenia tego roztworu trzeba odparować 190 cm<sup>3</sup> wody.

## 5.6 Przeliczanie stężeń roztworów

W praktyce często zachodzi konieczność przeliczenia stężeń roztworów. Najczęściej przelicza się stężenia procentowe masowe na stężenia molowe lub normalne. Do przeliczeń tych stężeń

konieczna jest znajomość gęstości roztworu. Przeliczenia można dokonać na podstawie definicji i logicznego rozumowania, bądź posługując się wzorami przeliczeniowymi. Przy korzystaniu z takich wzorów konieczne trzeba wykonać analizę wymiarową.

Wyprowadźmy wzór wychodząc z definicji stężenia molowego, liczby moli i gęstości:

$$c_M = \frac{n_s}{V_r} \quad n_s = \frac{m_s}{M_s} \quad V_r = \frac{m_r}{d_r}$$

Podstawiając liczbę moli i objętość do wzoru definiującego stężenie molowe otrzymamy:

$$c_M = \frac{n_s}{V_r} = \frac{m_s}{M_s \cdot V_r} = \frac{m_s \cdot d_r}{M_s \cdot m_r}$$

W powyższym wyrażeniu występuje stosunek masy składnika do masy roztworu (czyli ułamek masowy), który jest podstawą definicji stężenia procentowego:

$$\frac{m_s}{m_r} = \frac{c_{\%}}{100\%}$$

Podstawiając to wyrażenie do poprzedniego wzoru otrzymamy (wzór jest słuszny dla gęstości podanej w  $\frac{g}{dm^3}$  i masy molowej w  $\frac{g}{mol}$  lub odpowiednio  $\frac{kg}{dm^3}$  i  $\frac{kg}{mol}$ ):

$$c_M = \frac{d_r \cdot c_{\%}}{100 \cdot M_s} \quad (5.28)$$

Wzór 5.28 pozwala wzajemnie przeliczać stężenie procentowe i molowe pod warunkiem użycia właściwych jednostek gęstości i masy molowej. Często używa się masy molowej w  $\frac{g}{mol}$  i gęstości w  $\frac{kg}{dm^3} = \frac{g}{cm^3}$ . Żeby otrzymać stężenie w  $\frac{mol}{dm^3}$  trzeba do wzoru podstawić gęstość w  $\frac{g}{dm^3}$  (uzyskuje się to poprzez pomnożenie gęstości przez 1000  $\frac{g}{kg}$ ). Otrzymujemy:

$$c_M = \frac{10 \cdot d_r}{M_s} \cdot c_{\%} \quad (5.29)$$

W przypadku wzajemnego przeliczania stężeń molowych i procentowych masowych bezpieczniej jest wyprowadzić sobie za każdym razem wzór uwzględniający jednostki masy molowej i gęstości, albo korzystać bezpośrednio z definicji obu stężeń.

#### Przykład 5.24: Przeliczanie stężeń procentowych na molowe.

Na etykiecie butelki ze stężonym kwasem siarkowym(VI) podano informacje:

$$c_{\%} = 98,0\% \quad d = 1,84 \frac{kg}{dm^3}$$

Oblicz stężenie molowe tego kwasu.

**Rozwiązanie:** *Sposób 1.* 1,00 dm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waży:

$$m_r = d_r V_r = 1,84 \cdot 1,00 = 1,84 \text{ kg} = 1840 \text{ g}$$

Z tego kwas stanowi 98,0%:

$$m_s = \frac{m_r c_{\%}}{100\%} = \frac{1840 \cdot 98,0}{100} = 1803,2 \text{ g}$$

Masa molowa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to  $M_s = 98,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , zatem:

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{1803,2}{98,1} = 18,4 \text{ mol}$$

Z definicji zawartość kwasu w  $1,00 \text{ dm}^3$  jest jego stężeniem molowym:

$$c_M = \frac{n_s}{V_r} = \frac{18,4}{1,00} = 18,4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

*Sposób 2.* Korzystamy bezpośrednio ze wzoru 5.29:

$$c_M = \frac{10d_r}{M_s} \cdot c_{\%} = \frac{10 \cdot 1,84}{98,1} \cdot 98,0 = 18,4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Odpowiedź:** Stężenie molowe handlowego 98,0% kwasu siarkowego(VI) wynosi  $18,4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

#### Przykład 5.25: Przeliczanie stężeń molowych na procentowe.

Zakupiono roztwór  $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  amoniaku w metanolu. Jego gęstość to  $0,787 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Ile gramów amoniaku znajduje się w 100 g roztworu?

**Rozwiązanie:** W zadaniu jesteśmy *de facto* pytani o stężenie procentowe roztworu. Przekształcając wzór 5.29 dostajemy (masa molowa amoniaku to  $17,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ):

$$c_{\%} = \frac{M_s c_M}{10d_r} = \frac{17,0 \cdot 2,0}{10 \cdot 0,787} = 4,3 \%$$

**Odpowiedź:** W 100 g tego roztworu znajduje się 4,3 g amoniaku.

## 5.7 Stechiometria roztworów

Reakcje chemiczne przebiegają według ściśle określonych kryteriów ilościowych, które wyznaczają współczynniki stechiometryczne wzajemnie reagujących substratów. Jeżeli reakcje przebiegają w roztworach, wówczas istotną sprawą jest znajomość stężeń roztworów stosowanych do przeprowadzania tych reakcji. Pozwala ona obliczyć, w jakich stosunkach objętościowych powinny być zmieszane roztwory, aby zapewnić ilościowy przebieg reakcji. Obliczenia te są szczególnie proste, jeżeli posługujemy się roztworami o określonej normalności.

Z powyższego powodu w laboratoriach analizy ilościowej często stosuje się roztwory o znanej normalności, a obliczenia stechiometryczne prowadzi się w oparciu o bilans równoważników. Ten sposób obliczeń stechiometrii roztworów jest na tyle uniwersalny, że nie wymaga znajomości zachodzącej w roztworze reakcji, doboru współczynników stechiometrycznych, a nawet wzorów chemicznych reagujących substancji.

**Analiza miareczkowa** polega na dodawaniu do roztworu oznaczonej substancji roztworu odczynnika o dokładnie znanym stężeniu tzw. roztworu mianowanego. Roztwory mianowane sporządza się

tak, aby ich stężenie było w przybliżeniu równe stężeniu żadanemu (zwykle  $0,1 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ), a następnie ustala się doświadczalnie ich stężenie rzeczywiste (mianowanie roztworu). Roztwór mianowany dodaje się z biurety do momentu ilościowego przebiegu reakcji (punkt równoważnikowy). Aby umożliwić wizualne zaobserwowanie momentu zakończenia reakcji, do miareczkowanego roztworu dodaje się odpowiedniego wskaźnika lub określa punkt równoważnikowy metodami instrumentalnymi. Znając dokładnie stężenie i odczytując z biurety objętość roztworu miareczkującego (titranta) oblicza się ilość substancji oznaczanej. Jeżeli celem analizy jest wyznaczenie stężenia roztworu substancji oznaczanej, niezbędna jest znajomość objętości próbki pobranej do analizy.

Poniżej podano przykłady stosowanych w analizie miareczkowej obliczeń stechiometrycznych w oparciu o pojęcie gramorównoważnika i stężenia normalnego.

#### Przykład 5.26: Mianowanie roztworu kwasu solnego.

Oznaczyć stężenie normalne ok.  $0,1 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  roztworu HCl otrzymanego przez rozcieńczenie handlowego 36,0 % HCl o gęstości  $1,190 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$ .

Najwłaściwszą substancją do nastawiania miana kwasów jest węglan sodu, który łatwo można uzyskać w stanie czystym i bezwodnym. Mianowane roztwory kwasów przyrządza się z fiksanali lub przez odpowiednie rozcieńczanie kwasów stężonych. Przygotowane w ten sposób roztwory robocze mianuje się miareczkując nimi dokładnie odważoną ilość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### Rozwiązanie:

W etapie pierwszym sporządzamy  $1,00 \text{ dm}^3$  około  $0,1 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  roztworu kwasu solnego przez rozcieńczenie handlowego 36,0 % kwasu. W  $V_r = 1,000 \text{ dm}^3$  stężonego HCl, czyli 1190 g, znajduje się:

$$m_s = 1190 \cdot 0,360 = 428,4 \text{ g}$$

Stężenie molowe tego kwasu wynosi ( $M_s = 36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ):

$$c_M = \frac{n_s}{V_r} = \frac{m_s}{M_s V_r} = \frac{428,4}{36,46 \cdot 1,000} = 11,75 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Zgodnie ze wzorem 5.14 stężenie normalne wynosi ( $w_s = 1 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ):

$$c_N = w_s \cdot c_M = 11,75 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$$

Objętość stężonego kwasu potrzebną do sporządzenia  $1 \text{ dm}^3$  roztworu o stężeniu  $0,10 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  roztworu obliczamy korzystając ze wzoru 5.15:

$$c_{N1} V_1 = c_{N2} V_2$$

$$V_1 = \frac{1,000 \cdot 0,10}{11,75} = 0,0085 \text{ dm}^3 = 8,5 \text{ cm}^3$$

Należy odmierzyć  $8,5 \text{ cm}^3$  stężonego HCl i uzupełnić w kolbie miarowej wodą do objętości  $1,000 \text{ dm}^3$  (obliczenia na tym etapie są szacunkowe – objętość zaokrąglamy do wielkości, którą możemy zmierzyć).

W drugim etapie sporządzonym roztworem wykonujemy miareczkowanie naważki najczystszego i dobrze wysuszonego bezwodnego węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Naważkę 126,3 mg rozpuszczono w wodzie, dodano kroplę roztworu oranżu metylowego (wskaźnik) i miareczkowano uprzednio sporządzonym roztworem kwasu solnego. Punkt równoważnikowy uzyskano dodając z biurety 24,1  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$ . Miareczkując wobec oranżu metylowego (zmiana barwy w zakresie pH 3,1–4,4) jako produkt reakcji otrzymujemy sól obojętną  $\text{NaCl}$ . Na tej podstawie obliczamy dokładne stężenie kwasu solnego.

Gramorównoważnik węglanu sodu to ( $M = 106,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $w = 2 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ ):

$$gR_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{w} = \frac{106,0}{2} = 53,00 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

Na podstawie przekształconego wzoru 5.9 możemy stwierdzić, że odważka zawierała:

$$R_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{gR_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{126,3 \text{ mg}}{53,00 \frac{\text{g}}{\text{val}}} = 2,383 \text{ mval}$$

Do jej zobojętnienia zużyto więc  $R_s = 2,383 \text{ mval HCl}$ .

Na podstawie wzoru 5.14 obliczamy stężenie normalne sporządzonego roztworu kwasu:

$$c_N = \frac{R_s}{V_r} = \frac{2,383}{24,1} = 0,0989 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$$

Stężenia mianowanych roztworów zaokrąglamy zawsze do czwartego miejsca po przecinku, jeśli pozwala na to dokładność danych.

**Odpowiedź:** Użyty do miareczkowania roztwór  $\text{HCl}$  miał stężenie  $0,0989 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ .

W obrocie handlowym znajdują się kwasy mineralne o różnych stężeniach. Celem ich charakterystyki producent podaje zwykle ich gęstość i stężenie procentowe. Jeżeli brak tych danych, musimy wyznaczyć je doświadczalnie. Ich gęstość oznaczamy aerometrem, a stężenie procentowe masowe oznaczamy miareczkując odpowiednio rozcieńczony kwas mianowanym roztworem zasady.

#### Przykład 5.27: Wyznaczanie parametrów stężonego handlowego kwasu.

20,0  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu azotowego(V) o gęstości  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą do 500  $\text{cm}^3$ . Z kolby tej pobrano 25,0  $\text{cm}^3$  roztworu i do jego zobojętnienia zużyto 20,0  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,2500 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć stężenie procentowe stężonego  $\text{HNO}_3$ .

**Rozwiązanie:** Wynik miareczkowania wskazuje, że do zobojętnienia zużyto następującą liczbę równoważników  $\text{NaOH}$ :

$$R_{\text{NaOH}} = V_{c_N} = 20,0 \cdot 0,2500 = 5,00 \text{ mval}$$

Miareczkowany roztwór zawierał więc 5,00 mval  $\text{HNO}_3$ . Ponieważ z kolby miarowej pobrano

do analizy  $25,0 \text{ cm}^3$ , czyli  $\frac{1}{20}$  część objętości, zatem w kolbie miarowej było kwasu:

$$R_s = 20,0 \cdot 5,00 = 100 \text{ mval}$$

Jeżeli w objętości  $0,500 \text{ dm}^3$  znajduje się  $0,100 \text{ val}$   $\text{HNO}_3$ , to roztwór w kolbie miarowej miał stężenie:

$$c_N = \frac{R_s}{V_r} = \frac{0,100}{0,500} = 0,200 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$$

Przekształcając wzór 5.15 możemy obliczyć normalność stężonego  $\text{HNO}_3$ :

$$c_{N1} = \frac{c_{N1} V_2}{V_1} = \frac{500 \cdot 0,200}{20,0} = 5,00 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$$

Znając gęstość oraz normalność  $\text{HNO}_3$  obliczamy jego stężenie procentowe korzystając z przekształconego wzoru 5.29:

$$c_{\%} = \frac{c_N M_s}{10 d_r} = \frac{5,00 \cdot 63,01}{10 \cdot 1,20} = 26,3 \%$$

**Odpowiedź:** Handlowy kwas azotowy(v) o gęstości  $1,20 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$  posiada stężenie 26,3 %.

#### Przykład 5.28: Oznaczanie azotu amonowego metodą Kjeldahla.

Odważkę 316,8 mg nawozu wieloskładnikowego, zawierającego pewną ilość  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  poddano analizie na zawartość azotu. Po rozpuszczeniu badanej próbki w wodzie dodano nadmiaru roztworu  $\text{NaOH}$  i oddestylowano wydzielany amoniak pochłaniając go w odbieralniku zawierającym  $15,0 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,2000 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Na zobojętnienie nadmiaru kwasu zużyto  $16,2 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,1000 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość azotu w nawozie.

**Rozwiązanie:** W reakcji całkowitego zobojętnienia  $w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ . Ilość równoważników kwasu zobojętnionego przez amoniak obliczamy z różnicy ogólnej liczby równoważników kwasu oraz liczby równoważników wodorotlenku zużytej do zobojętnienia jego nadmiaru:

$$R_{\text{H}_2\text{SO}_4} = w_{\text{H}_2\text{SO}_4} c_{M, \text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - c_{N, \text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 0,2000 \cdot 15,0 - 0,1000 \cdot 16,2 = 4,38 \text{ mval}$$

W analizowanej próbce było 4,38 mval amoniaku (czyli  $n_N = 4,38 \text{ mmol}$ ). Masa molowa azotu to  $14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , więc masa azotu w próbce wynosiła:

$$m_N = n_N M_N = 4,38 \text{ mmol} \cdot 14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 61,36 \text{ mg}$$

Zawartość azotu w próbce wynosi zatem:

$$\%N = \frac{61,36}{316,8} \cdot 100 \% = 19,4 \%$$

**Odpowiedź:** Badana próbka nawozu zawierała 19,4 % azotu.

Postępowanie się stężeniami normalnymi jest szczególnie wygodne w obliczeniach wyników wieloetapowych miareczkowań oksydometrycznych. W tego typu oznaczeniach mamy do czynienia z szeregiem reakcji chemicznych, których zapis i stechiometria wcale nie muszą być znane. Obliczona ze wskazań biurety ilość równoważników roztworu miareczkującego oznacza, że we wszystkich etapach analizy uczestniczyła taka sama ilość równoważników produktów pośrednich, jak również substancji oznaczanej. Trzeba tylko umieć poprawnie obliczyć masę równoważnika substancji oznaczanej.

**Przykład 5.29: Oznaczanie zawartości manganu w stali przez miareczkowanie oksydometryczne.**

Roztworzono w kwasie 238,6 mg stali. Obecny w niej mangan utleniono ilościowo do jonów  $\text{MnO}_4^-$ , które następnie zredukowano do jonów  $\text{Mn}^{2+}$  dodając z biurety 23,4 cm<sup>3</sup> roztworu reduktora o stężeniu 0,0100  $\frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość manganu w badanej stali.

**Rozwiązanie:** Ponieważ manganian(VII) ulega redukcji do manganu(II), to przyłącza pięć elektronów, zatem  $w_{\text{Mn}} = 5 \frac{\text{val}}{\text{mol}}$ , a gramorównoważnik manganu:

$$gR_{\text{Mn}} = \frac{M_{\text{Mn}}}{w_{\text{Mn}}} = \frac{54,94}{5} = 10,988 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

Liczba równoważników manganu wynosi:

$$R_{\text{Mn}} = c_N V_r = 0,0100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3} \cdot 23,4 \text{ cm}^3 = 0,234 \text{ mval}$$

Zatem masa manganu wynosi:

$$m_{\text{Mn}} = R_{\text{Mn}} gR_{\text{Mn}} = 0,234 \text{ mval} \cdot 10,988 \frac{\text{g}}{\text{val}} = 2,57 \text{ mg}$$

Procentowa zawartość manganu w stali to:

$$\% \text{Mn} = \frac{2,57}{236,8} \cdot 100 \% = 1,09 \%$$

**Odpowiedź:** Badana stal zawiera 1,09 % manganu.

Zamieszczane w literaturze przepisy analityczne zawierają opisy poszczególnych etapów analizy, w tym przypadku roztwarzania stali, ilościowego utleniania jonów  $\text{Mn}^{2+}$  i końcowego miareczkowania. W omawianym przykładzie, gdy wynik analizy obliczamy na zasadzie bilansu równoważników, informacje te są zbędne za wyjątkiem reakcji półokwowej redukcji jonów  $\text{MnO}_4^-$ .

Na końcu przepisu zwykle zamieszczany jest wzór umożliwiający obliczenie wyniku analizy. W tym wypadku:

$$\% \text{Mn} = \frac{c_N \cdot V_r \cdot 10,988}{m_{\text{pr}}} \cdot 100 \%$$

**Przykład 5.30: Oznaczanie tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera.**

W celu ilościowego oznaczenia tlenu rozpuszczonego w wodzie pobrano do analizy  $360\text{ cm}^3$  wody, do której dodano w nadmiarze:  $\text{MnSO}_4$  oraz  $\text{KI}$  i  $\text{KOH}$ . Wytrącony w tych warunkach osad tlenku manganu(IV), po zakwaszeniu próbki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utlenił jony jodkowe stechiometrycznie do jodu pierwiastkowego. Do miareczkowania wydzielonego jodu zużyto  $5,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,0500\frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć, ile mg tlenu  $\text{O}_2$  znajdowało się w  $1,00\text{ dm}^3$  badanej wody.

**Rozwiązanie:** Na podstawie wyniku miareczkowania obliczamy ilość równoważników tiosiarczynu:

$$R_{\text{O}_2} = c_N V_r = 0,0500 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3} \cdot 5,0\text{ cm}^3 = 0,25\text{ mval}$$

Ta ilość tiosiarczynu zredukowała  $0,25\text{ mval}$  jodu, który powstał w reakcji z  $0,25\text{ mval}$   $\text{MnO}_2$  utworzonego z  $0,25\text{ mval}$  jonów  $\text{Mn}^{2+}$  utlenionych przez  $0,25\text{ mval}$  tlenu rozpuszczonego w wodzie.

Oba atomy tlenu w cząsteczce  $\text{O}_2$  ze stopnia utlenienia 0 przechodzą na stopień utlenienia  $-2$ , zatem  $w_{\text{O}_2} = 4\frac{\text{val}}{\text{mol}}$ . Tym samym gramorównoważnik wynosi:

$$gR_{\text{O}_2} = \frac{M_{\text{O}_2}}{w_{\text{O}_2}} = \frac{32,00}{4} = 8,000 \frac{\text{g}}{\text{val}}$$

Zawartość tlenu w badanej próbce  $360\text{ cm}^3$  wody wynosiła więc:

$$m_{\text{O}_2} = R_{\text{O}_2} gR_{\text{O}_2} = 0,25\text{ mval} \cdot 8,000 \frac{\text{g}}{\text{val}} = 2,0\text{ mg}$$

Zatem w  $1,00\text{ dm}^3$  tlenu będzie  $2,0 \cdot \frac{1000}{360} = 5,6\text{ mg}$ .

**Odpowiedź:** W  $1,00\text{ dm}^3$  badanej wody znajduje się  $5,6\text{ mg}$  rozpuszczonego tlenu.

Z powyższego rozumowania łatwo wyprowadzić ogólną zależność pozwalającą na podstawie podanego toku analizy obliczyć zawartość tlenu w wodzie:

$$c_{\text{O}_2} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right] = \frac{(c_N V)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{pr}}} \cdot 8000$$

## 5.8 Zadania

Jeśli nie zaznaczono inaczej, to w zadaniach dotyczących równoważników chemicznych oraz stężeń normalnych należy przyjąć, że roztwory będą użyte w reakcjach wymiany jonów.

1.  $60,0\text{ g}$  substancji rozpuszczono w  $1,00\text{ dm}^3$  wody. Obliczyć stężenie procentowe roztworu.
2. Ile gramów  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$  należy odważyć, aby otrzymać  $200\text{ g}$   $5,00\%$  roztworu siarczynu(VI) sodu w wodzie?
3. Ile wody i ile cukru należy mieszać, aby uzyskać  $300\text{ g}$   $20,0\%$  roztworu cukru w wodzie?



4. Ile gramów jodu i jaką objętość etanolu ( $d = 0,78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) należy użyć do sporządzenia 30 g 10 % roztworu jodyny?
5. 300 dm<sup>3</sup> gazowego amoniaku (warunki normalne) rozpuszczono w 2,00 dm<sup>3</sup> wody. Obliczyć stężenie procentowe tego roztworu.
6. W 1,00 dm<sup>3</sup> wody znajduje się 25,0 mg rozpuszczonego tlenu. Obliczyć stężenie procentowe tlenu w wodzie.
7. Jaką objętość wody należy dodać do 1,00 dm<sup>3</sup> 35,0 %<sub>(m/m)</sub> roztworu HCl o gęstości  $1,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór 20,0 %?
8. W 200 cm<sup>3</sup> 20,0 % roztworu MgSO<sub>4</sub> o gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  rozpuszczono 15,0 g MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O zawierającego 2,00 % zanieczyszczeń. Obliczyć stężenie procentowe MgSO<sub>4</sub> w tym roztworze.
9. Do 100 g wody wrzucono 4,60 g sodu. Obliczyć stężenie procentowe powstałego roztworu.
10. Roztwór składa się z dwóch moli cząsteczek kwasu siarkowego(VI) i trzech moli cząsteczek wody. Oblicz skład procentowy tego roztworu.
11. Kwas solny o stężeniu 20,0 % i gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  rozcieńczono wodą w stosunku objętościowym 1 : 1. Obliczyć zawartość procentową chlorowodoru w powstałym roztworze.
12. Jakie musi być stężenie procentowe roztworu glukozy C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aby w roztworze tym 1,00 mol glukozy przypadał na 1,00 mol wody?
13. W warunkach normalnych w 1,00 dm<sup>3</sup> wody rozpuszcza się 712 dm<sup>3</sup> gazowego amoniaku. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanej wody amoniakalnej.
14. Jaką objętość 95,0 %<sub>(V/V)</sub> roztworu należy rozcieńczyć wodą aby uzyskać 1,00 dm<sup>3</sup> 50,0 %<sub>(V/V)</sub> roztworu tej substancji?
15. Obliczyć stężenie procentowe objętościowe 40,0 %<sub>(m/m)</sub> roztworu HNO<sub>3</sub> o gęstości  $1,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , jeżeli gęstość bezwodnego kwasu wynosi  $1,52 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
16. Ile cm<sup>3</sup> wody należy dodać do 100 g 45,0 %<sub>(V/V)</sub> roztworu etanolu w wodzie o gęstości  $0,817 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby uzyskać roztwór o stężeniu 40,0 %<sub>(m/m)</sub>? Gęstość czystego etanolu wynosi  $0,794 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
17. Zakładając, że powietrze jest mieszaniną: 78,1 %<sub>(V/V)</sub> azotu, 20,9 %<sub>(V/V)</sub> tlenu oraz 1,0 %<sub>(V/V)</sub> argonu Obliczyć gęstość powietrza (warunki normalne) oraz jego skład w procentach masowych.
18. Określić stężenie molowe roztworów zawierających:
  - a) 6,88 g siarczanu(VI) litu w 250 cm<sup>3</sup> roztworu
  - b) 0,231 g fluorku amonu w 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu
  - c) 2,00 g dichromianu(VI) potasu w 100 cm<sup>3</sup> roztworu
19. Ile moli poszczególnych soli znajduje się w niżej wymienionych objętościach roztworów:
  - a) w 250 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

b) w  $25,0 \text{ cm}^3$  roztworu azotanu(V) ołowiu(II) o stężeniu  $0,250 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

c) w  $2,50 \text{ cm}^3$  roztworu siarczanu(VI) amonu o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

20. Rozpuszczalność w wodzie wybranych trudno rozpuszczalnych soli jest następująca:

a)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  —  $0,022 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$

b)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  —  $0,12 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$

c)  $\text{HgS}$  —  $1,3 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$

Określić stężenie molowe nasyconych, wodnych roztworów tych soli.

21. Jaką masę związków należy odważyć w celu przygotowania niżej podanych roztworów:

a)  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu octanu amonu o stężeniu  $6,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

b)  $500 \text{ cm}^3$  roztworu sześciowodnego chlorku chromu(III) o stężeniu  $0,166 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

c)  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu dwuwodnego chlorku baru o stężeniu  $0,250 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

22. Obliczyć jaką masę chlorku bizmutu  $\text{BiCl}_3$ , trihydratu heksacyjanożelazianu(II) potasu  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  oraz diwodorofosforanu(V) wapnia  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  należy odważyć w celu sporządzenia następujących roztworów:

a)  $1,50 \text{ dm}^3$  roztworu  $\text{BiCl}_3$  o stężeniu  $0,167 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$

b)  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  o stężeniu  $0,125 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$

c)  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  o stężeniu  $0,0250 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$

23. Obliczyć liczbę równoważników zawartych w:

a)  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  o stężeniu  $0,500 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$

b)  $25,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,125 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$

c)  $2,00 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $25,0 \frac{\text{mval}}{\text{dm}^3}$

24. Obliczyć stężenie normalne roztworów zawierających:

a)  $75,4 \text{ g}$  chlorku rtęci(II) w  $500 \text{ cm}^3$  roztworu

b)  $2,20 \text{ kg}$  kwasu siarkowego(VI) w  $5,00 \text{ dm}^3$  roztworu

c)  $12,8 \text{ g}$  siarczanu(VI) glinu w  $300 \text{ cm}^3$  roztworu

25. Obliczyć stężenie normalne kwasu siarkowego(VI) zawierającego  $4,00 \text{ g}$   $\text{SO}_3$  w  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu.

26. Należy sporządzić  $400 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ , który będzie użyty w reakcji całkowitego zobojętnienia. Ile gramów  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  należy odważyć?

27. Jaką objętość roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  można przygotować dysponując  $10,0 \text{ g}$   $\text{KOH}$ ?

28. Jaką objętość roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $93,2\%$  i gęstości  $1,83 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  należy rozcieńczyć wodą w celu sporządzenia  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu tego kwasu o stężeniu  $0,400 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?

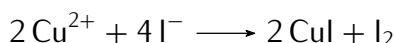
29. Należy przygotować  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ , który będzie spełniał rolę utleniacza w środowisku kwasowym. Obliczyć, ile  $\text{KMnO}_4$  należy w tym celu odważyć.
30. Obliczyć gęstość  $36,0\% \text{ HCl}$ , wiedząc, że roztwór ten ma stężenie  $12,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
31. Obliczyć masę molową substancji rozpuszczonej, wiedząc, że roztwór  $25,0\%$  jest roztworem o stężeniu  $2,50 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a jego gęstość wynosi  $1,22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
32. Ile  $\text{cm}^3$  wody należy dodać do  $200 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o gęstości  $1,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o gęstości  $1,08 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ?
33. Zmieszano roztwór soli o gęstości  $1,30 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  z wodą w stosunku objętościowym  $2 : 1$ . Oblicz gęstość roztworu końcowego.
34. Zmieszano  $10,0 \text{ cm}^3$   $50,0\%$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,40 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  z  $5,00 \text{ cm}^3$   $20,0\%$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Obliczyć stężenie procentowe, molowe oraz gęstość otrzymanego roztworu.
35. Do  $100 \text{ cm}^3$  wody dodano  $500 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Kontrakcja roztworu wynosi  $3,00\%$ . Obliczyć gęstość roztworu końcowego.
36. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o gęstości  $1,15 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ?
37. Jaką objętość wody należy odparować z  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu o gęstości  $1,06 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o gęstości  $1,24 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ?
38. Zmieszano  $200 \text{ cm}^3$  roztworu o nieznannej gęstości z  $300 \text{ cm}^3$  roztworu o gęstości  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Po zmieszaniu roztworów jego gęstość wynosiła  $1,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Obliczyć nieznaną gęstość roztworu.
39. Ile wody należy odparować z  $300 \text{ cm}^3$   $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  roztworu, aby otrzymać roztwór  $2,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
40. Ile wody należy odparować z  $200 \text{ g}$   $10,0\%$  roztworu, aby otrzymać roztwór  $25,0\%$ ?
41. Z  $200 \text{ g}$   $20,0\%$  roztworu odparowano  $50,0 \text{ g}$  wody. Obliczyć stężenie procentowe tego roztworu.
42. Ile gramów soli należy dodać do  $200 \text{ g}$   $20,0\%$  roztworu, aby otrzymać roztwór  $30,0\%$ ?
43. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć  $100 \text{ cm}^3$   $15,0\%$  roztworu  $\text{NaCl}$  o gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać  $0,0900 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  roztwór tej soli?
44. Jaką masę  $94,0\%$  roztworu należy dodać do  $5,00 \text{ kg}$  roztworu  $70,0\%$ , aby otrzymać roztwór o stężeniu  $84,0\%$ ?
45. Ile gramów wody należy dodać do  $300 \text{ cm}^3$   $20,0\%$  roztworu wodorotlenku sodu o gęstości  $1,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór  $15\%$ ?
46. Jaką objętość stężonego kwasu solnego o gęstości  $1,19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  i zawartości  $38,0\%$   $\text{HCl}$  należy użyć, aby przygotować  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu tego kwasu o stężeniu  $2,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
47. Jaką objętość wody należy dodać do  $300 \text{ cm}^3$   $63,0\%$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o gęstości  $1,40 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór tego kwasu o stężeniu  $1,00 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?

48. W jakim stosunku masowym należy mieszać roztwór 80 % z roztworem 20 %, aby otrzymać roztwór 30 %?
49. W jakim stosunku objętościowym należy mieszać 50 % roztwór kwasu siarkowego(VI) ( $d = 1,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) z 20 % kwasem siarkowym(VI) ( $d = 1,14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ), aby otrzymać roztwór tego kwasu o stężeniu 30 %?
50. W jakich stosunkach objętościowych należy mieszać 63 % roztwór  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) oraz roztwór o stężeniu  $3,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymany roztwór miał stężenie  $10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
51. Zmieszano dwa roztwory  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 40 % o gęstości  $1,3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  oraz 60 % o gęstości  $1,5 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$ . Otrzymano 1,7 kg 52,35 % roztworu. W jakim stosunku objętościowym zmieszano oba roztwory  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
52. Ile gramów soli należy dodać do  $2,00 \text{ dm}^3$  10,0 % roztworu tej soli o gęstości  $1,09 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o stężeniu 20,0 %?
53. Zmieszano  $500 \text{ cm}^3$  32,0 % roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,16 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  z  $300 \text{ cm}^3$  wody. Obliczyć: stężenie procentowe, molowe oraz gęstość tego roztworu.
54. Zmieszano trzy roztwory tej samej substancji: 100 g roztworu 70,0 %, 300 g roztworu 30,0 % oraz 2,40 kg roztworu 5,00 %. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
55. Obliczyć stężenie molowe i normalne następujących roztworów:
  - a) 10,0 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - b) 20,0 %  $\text{NH}_3$  o gęstości  $0,920 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - c) 24,0 %  $\text{HCl}$  o gęstości  $1,12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - d) 5,40 %  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  o gęstości  $1,03 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - e) 10,0 %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  o gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
56. Obliczyć stężenie procentowe:
  - a) roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,750 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i gęstości  $1,05 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - b) roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $5,55 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i gęstości  $1,24 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - c) roztworu  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i gęstości  $0,950 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - d) roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i gęstości  $1,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - e) roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$  o stężeniu  $11,6 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i gęstości  $1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
57. Obliczyć gęstość następujących roztworów:
  - a) 15,0 % roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , wiedząc, że ma on stężenie  $3,50 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - b) 36,0 % roztworu  $\text{HCl}$ , wiedząc, że ma on stężenie  $11,6 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$
  - c) 18,0 % roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wiedząc, że ma on stężenie  $3,54 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - d) 7,00 % roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wiedząc, że ma on stężenie  $1,50 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$
  - e) 35,0 % roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wiedząc, że ma on stężenie  $11,6 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

58. Obliczyć stężenie molowe kwasu fosforowego(V) o gęstości  $1,293 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  i zawartości 32,6%  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .
59. Określić stężenie molowe kwasu siarkowego(VI) zawierającego 0,714 g  $\text{SO}_3$  w  $200 \text{ cm}^3$  roztworu.
60. W 5,00 g roztworu o gęstości  $1,16 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  znajduje się 1,00 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Obliczyć stężenie procentowe, molowe i normalne tego roztworu.
61. Roztwór  $\text{BaCl}_2$  zawiera 1,72 mg  $\text{Ba}^{2+}$  w  $100 \text{ cm}^3$ . Jakie jest stężenie normalne tego roztworu?
62. Jaką objętość roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  należy dodać do  $300 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby w wyniku reakcji otrzymać sól obojętną?
63. Zmieszano:  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  z  $200 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć stężenie molowe soli i odczynnika będącego w nadmiarze.
64. Zmieszano:  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $50 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Po zmieszaniu roztwór rozcieńczono do objętości  $200 \text{ cm}^3$ . Obliczyć, ile  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  należy użyć do zobojętnienia  $50,0 \text{ cm}^3$  tego roztworu, jeżeli produktem reakcji ma być  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
65. Do  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu 20,0 %<sub>(m/m)</sub> i gęstości  $1,15 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$  dodano  $40,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $2,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć stężenie molowe odczynnika pozostającego w nadmiarze.
66. Zmieszano  $30,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,600 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć, ile  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  lub  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  należy dodać do tego roztworu, aby otrzymać roztwór obojętny.
67. Zmieszano  $500 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , otrzymany roztwór rozcieńczono czterokrotnie. Obliczyć stężenie molowe soli i odczynnika pozostającego w nadmiarze w tym roztworze.
68. 1,00 g chemicznie czystego  $\text{CaCO}_3$  wymaga do całkowitego rozтворzenia  $39,5 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o nieznanym stężeniu. Obliczyć stężenie molowe tego kwasu.
69. Do  $160 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaCl}$  dodano nadmiar  $\text{AgNO}_3$ . Wytrącony osad  $\text{AgCl}$  po przemyciu i wysuszeniu ważył 0,574 g. Obliczyć stężenie molowe roztworu  $\text{NaCl}$ .
70. Obliczyć jaki procent masy pewnego kwasu organicznego stanowią kwasowo czynne atomy wodoru, jeżeli do zobojętnienia 1,00 g tego kwasu potrzebne jest  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
71. Obliczyć objętość ditlenku węgla w warunkach normalnych niezbędną do zobojętnienia  $300 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku wapnia o stężeniu  $10,0 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ .
72. Jaką objętość 10,0 % roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,07 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$  należy użyć do całkowitego zobojętnienia roztworu zawierającego 16,0 g  $\text{NaOH}$ ?

73. W jakim stosunku objętościowym należy mieszać roztwór zawierający 18,9 g  $\text{HNO}_3$  w  $1,00 \text{ dm}^3$  z roztworem zawierającym 1,60 g  $\text{NaOH}$  w  $0,500 \text{ dm}^3$ , aby otrzymać roztwór obojętny?
74. Do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego 1,00 g  $\text{NaOH}$  dodano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć stężenie molowe odczynnika w nadmiarze.
75. Do całkowitego zobojętnienia  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego pewną ilość kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zużyto  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o stężeniu  $0,700 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć stężenie molowe soli w roztworze po zobojętnieniu.
76. Woda królewska jest mieszaniną: stężonego kwasu solnego ( $36,5 \%_{(m/m)}$ ,  $d = 1,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) oraz stężonego kwasu azotowego(V) ( $63,0 \%_{(m/m)}$ ,  $d = 1,39 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) zmieszanych w stosunku molowym 3 : 1. Jaką objętość stężonego  $\text{HCl}$  należy dodać do  $100 \text{ cm}^3$  stężonego  $\text{HNO}_3$ , aby otrzymać wodę królewską?
77. Jaką objętość gazowego aldehydu mrówkowego (w warunkach normalnych) należy rozpuścić w wodzie, aby otrzymać  $1,00 \text{ dm}^3$  formaliny ( $36,0 \%$  roztwór  $\text{HCHO}$  o gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )?
78. Obliczyć liczbę jonów znajdujących się w  $1,00 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{MgCl}_2$  o stężeniu  $10,0 \%_{(m/m)}$  i gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
79. Ile  $\text{cm}^3$  wody amoniakalnej ( $25,0 \%_{(m/m)}$ ,  $d = 0,910 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) należy użyć, aby w reakcji z kwasem fosforowym(V) otrzymać 10,0 g stałego  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  przy wydajności krystalizacji wynoszącej  $50,0 \%$ ?
80. Ile cząsteczek amoniaku zawiera  $1,00 \text{ cm}^3$  wody amoniakalnej z poprzedniego zadania?
81. Ile miligramów  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  znajdowało się w roztworze, jeżeli do całkowitego zobojętnienia zużyto  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
82. Jaka masa kwasu benzoowego  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  przereaguje całkowicie z  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu mocnej zasady o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?
83. Jaka masa szczawianu sodu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zredukuje w środowisku kwasowym  $25,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?
84. Do zmiareczkowania próbki zawierającej 60,0 mg  $\text{NaOH}$  zużyto  $10,0 \text{ cm}^3$  mocnego kwasu. Obliczyć stężenie normalne tego kwasu.
85. Ile równoważników reduktora zawierała próbka, jeżeli do jej utlenienia zużyto  $26,0 \text{ cm}^3$  roztworu utleniacza o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?
86. Ile mg  $\text{H}_3\text{PO}_4$  znajdowało się w próbce, jeżeli do jej całkowitego zobojętnienia zużyto  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
87. Do zmiareczkowania próbki zawierającej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zużyto  $15,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,250 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć ile miligramów  $\text{H}_2\text{SO}_4$  znajdowało się w badanej próbce.
88. Gazowy amoniak pochłaniano w płuczce zawierającej  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Nadmiar nieprzereagowanego kwasu odmiareczkowano używając  $15,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć, ile miligramów  $\text{NH}_3$  wprowadzono do płuczki.

89. Do zmiareczkowania roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$  zużyto  $24,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,0900 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć, ile miligramów nadtlenu wodoru zawierała miareczkowana próbka.
90.  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o gęstości  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  wlane do kolby miarowej i uzupełniono wodą do objętości  $500 \text{ cm}^3$ . Z kolby tej pobrano  $25,0 \text{ cm}^3$  kwasu i zobojętniono dodając z biurety  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,250 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć stężenie procentowe  $\text{HNO}_3$  przed jego rozcieńczeniem.
91. Jaką objętość wody należy dodać do  $40,0 \text{ cm}^3$   $18,25\%$  roztworu  $\text{HCl}$  o gęstości  $1,09 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby do ilościowego wytrącenia osadu  $\text{AgCl}$  z  $25,0 \text{ cm}^3$  rozcieńczonego kwasu zużyć  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,500 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ ?
92. Mieszanina  $\text{FeSO}_4$  oraz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  rozpuszczona w wodzie zredukowała  $8,80 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Taka sama objętość tej mieszaniny, po zredukowaniu jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  przereagowała z  $29,8 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć skład procentowy tej mieszaniny.
93. Aby oznaczyć miedź w mosiądzu metodą jodometryczną postępuje się następująco: mosiądz roztwarza się w  $\text{HNO}_3$ , dodaje  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i ogrzewając usuwa się nadmiar  $\text{HNO}_3$ . Po wygotowaniu kwasu azotowego(V), roztwór zobojętnia się amoniakiem, zakwasza kwasem octowym i dodaje nadmiar  $\text{KI}$ . Obecne w roztworze jony  $\text{Cu}^{2+}$  utleniają jony jodkowe do jodu według reakcji:



Wydzielony jod odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu w obecności skrobi jako wskaźnika.

Odważono próbkę  $126,8 \text{ mg}$  mosiądzu i postępowano jak wyżej. Do zmiareczkowania wydzielonego jodu zużyto  $12,8 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość miedzi w mosiądzu.

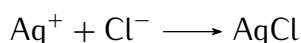
94. W celu oznaczenia zawartości siarki w żeliwie postępuje się następująco: badane żeliwo roztwarza się w kwasie solnym. Wydzielający się siarkowodór pochłaniany jest ilościowo w roztworze soli kadmu. Roztwór z osadem  $\text{CdS}$  zakwasza się i dodaje w nadmiarze określoną ilość jodu. Zachodzi następująca reakcja:



Nadmiar jodu odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu. Odważono  $5000 \text{ mg}$  żeliwa i postępowano jak wyżej.

Do naczynia z osadem  $\text{CdS}$  dodano  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{I}_2$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Na odmiareczkowanie nadmiaru jodu zużyto  $25,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,0250 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość siarki w żeliwie. Podać ogólny wzór na obliczanie zawartości siarki w żeliwie (%S w żeliwie uzależniony od masy próbki oraz objętości i stężenia użytego roztworu tiosiarczanu).

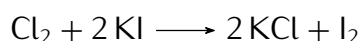
95. Podczas oznaczania chlorków metodą Volharda postępuje się następująco: badany roztwór zawierający jony chlorkowe zakwasza się  $\text{HNO}_3$  i dodaje do niego nadmiar mianowanego roztworu azotanu(V) srebra. Jony  $\text{Cl}^-$  reagują z jonami  $\text{Ag}^+$  tworząc trudno rozpuszczalny osad  $\text{AgCl}$  zgodnie z równaniem:



Nadmiar jonów  $\text{Ag}^+$  odmiareczkuje się mianowanym roztworem KSCN wobec jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jako wskaźnika.

Do analizy odważono 5026 mg mieszaniny piasku z solą, sól ilościowo wymyto wodą, a piasek odsączono. Roztwór zawierający jony chlorkowe zakwaszono  $\text{HNO}_3$  i dodano do niego  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Do odmiareczkowania nadmiaru jonów  $\text{Ag}^+$  zużyto  $14,8 \text{ cm}^3$  roztworu KSCN o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość NaCl w mieszaninie piasku z solą. Podać ogólny wzór na obliczenie zawartości NaCl w tej mieszaninie.

96. Oznaczenie chloru w wodzie przebiega następująco. Do badanej próbki dodaje się nadmiar KI. Rozpuszczony w wodzie chlor utlenia jony jodkowe do jodu według reakcji:



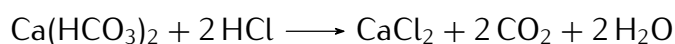
Ilość wydzielonego jodu oznacza się miareczkując mianowanym roztworem tiosiarczanu w obecności skrobi.

Do analizy pobrano  $355 \text{ cm}^3$  wody z basenu i dodano do niej nadmiar KI. Na odmiareczkowanie wydzielonego jodu zużyto  $4,50 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz zawartość  $\text{Cl}_2$  w wodzie w  $\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$ . Podaj ogólny wzór na obliczenie zawartości chloru w wodzie w tych jednostkach.

97. Oznaczenie zawartości żelaza w rudzie metodą manganometryczną prowadzi się następująco: próbkę rudy roztwarza się w mieszaninie kwasów. Obecne w roztworze jony  $\text{Fe}^{3+}$  redukuje się ilościowo do  $\text{Fe}^{2+}$  dodając nadmiar  $\text{SnCl}_2$ . Nadmiar  $\text{SnCl}_2$  usuwa się dodając  $\text{HgCl}_2$ . Jony  $\text{Fe}^{2+}$  utlenia się ilościowo do jonów  $\text{Fe}^{3+}$  miareczkując w środowisku kwasowym mianowanym roztworem  $\text{KMnO}_4$ .

Do analizy odważono 138,2 mg rudy żelaza i postępowano według powyższej procedury. Do utlenienia jonów  $\text{Fe}^{2+}$  zużyto  $15,85 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,0950 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość żelaza w rudzie. Podać ogólny wzór na obliczanie procentowej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w rudzie.

98. Oznaczanie twardości wody prowadzi się następująco: twardość przemijającą (węglanową) wody oznacza się miareczkując wodę mianowanym roztworem HCl wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Zawarte w wodzie wodorowęglany wapnia (i magnezu) reagują z kwasem solnym według równania:



Twardość wody zwykle wyraża się w stopniach niemieckich. Jeden stopień niemiecki ( $1^\circ \text{N}$ ) odpowiada zawartości 10,0 mg CaO w  $1,00 \text{ dm}^3$  wody, tak więc ilość zużytego do miareczkowania kwasu solnego przelicza się na ilość równoważników CaO.

Do analizy pobrano  $100 \text{ cm}^3$  wody. Na zobojętnienie zawartych w niej wodorowęglanów wapnia i magnezu zużyto  $3,20 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć twardość przemijającą wody w stopniach niemieckich.

99. Podczas oznaczania azotu metodą Kjeldahla postępuje się następująco: azot (amoniowy, aminowy oraz iminowy) przeprowadza się w amoniak przez gotowanie próbki z nadmiarem NaOH według reakcji:





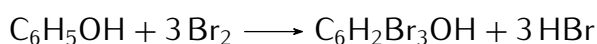
Wydzielający się amoniak pochłania się ilościowo w nadmiarze mianowanego roztworu kwasu, a następnie jego nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem NaOH.

Podczas analizy 832,0 mg nawozu azotowego rozłożono wodorotlenkiem sodu. Wydzielony amoniak pochłonięto w 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 0,500  $\frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Na odmiareczkowanie nieprzereagowanego HCl zużyto 15,0 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,600  $\frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć procentową zawartość azotu w nawozie.

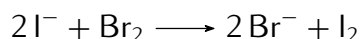
100. Oznaczanie fenolu w wodzie przeprowadza się następująco: do zakwaszonego roztworu fenolu dodaje się nadmiaru bromku potasu oraz znaną ilość mianowanego roztworu bromianu(V) potasu w nadmiarze do ilości fenolu. W wyniku reakcji synproporcjonowania tworzy się wolny brom:



Powstały brom bromuje ilościowo fenol, podstawiając w pierścieniu trzy atomy wodoru:



Po dodaniu do roztworu jodku potasu nadmiar bromu wydziela równoważną ilość jodu:



Wydzielony jod odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu.

Do analizy pobrano pewną ilość wody zawierającej fenol. Do próbki dodano nadmiar stałego KBr, kwasu solnego oraz 25,0 cm<sup>3</sup> roztworu KBrO<sub>3</sub> o stężeniu 0,0200  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a po upływie 10 min ok. 2 g KI. Do odmiareczkowania wydzielonego jodu zużyto 13,2 cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o stężeniu 0,100  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć ile mg fenolu zawierała próbka badanej wody.

## 5.9 Odpowiedzi

Użyto mas atomowych z największą dostępną dokładnością. Wyniki zostały zaokrąglone do liczby cyfr znaczących zgodnie z danymi w poszczególnych zadaniach. Stosunki masowe i objętościowe zaokrąglono do najbliższych liczb całkowitych.

- |   |                          |
|---|--------------------------|
| 1. 5,66 %                                 | 9. 7,67 %                |
| 2. 22,7 g                                 | 10. 78,4 %               |
| 3. 60,0 g cukru; 240 g wody               | 11. 10,5 %               |
| 4. 3,0 g jodu; 35 cm <sup>3</sup> etanolu | 12. 90,9 %               |
| 5. 10,1 %                                 | 13. 34,8 %               |
| 6. $2,50 \cdot 10^{-3} \%$ (25,0 ppm)     | 14. 526 cm <sup>3</sup>  |
| 7. 885 cm <sup>3</sup>                    | 15. 32,9 %               |
| 8. 21,8 %                                 | 16. 9,33 cm <sup>3</sup> |

17.  $1,28 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ ; 75,5 %  $\text{N}_2$ ; 23,1 %  $\text{O}_2$ ; 1,4 % Ar
18. a)  $0,250 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  b)  $0,624 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  c)  $68,0 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$
19. a) 0,125 mol b) 6,25 mmol  
c) 0,25 mmol
20. a)  $6,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  b)  $3,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   
c)  $5,6 \cdot 10^{-27} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
21. a) 925 g b) 22,1 g c) 611 mg
22. a) 26,3 g b) 26,4 g c) 293 mg
23. a) 5,00 mval b) 3,12 mval c) 50,0  $\mu\text{val}$
24. a)  $1,11 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  b)  $8,97 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  c)  $374 \frac{\text{mval}}{\text{dm}^3}$
25.  $0,100 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$
26. 5,72 g
27.  $1,78 \text{ dm}^3$
28.  $11,5 \text{ cm}^3$
29. 3,16 g
30.  $1,22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
31.  $122 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
32.  $600 \text{ cm}^3$
33.  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
34. 41,3%;  $5,53 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $1,31 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
35.  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
36.  $75,0 \text{ cm}^3$
37.  $1,50 \text{ dm}^3$
38.  $1,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
39.  $270 \text{ cm}^3$
40. 120 g
41. 26,7 %
42. 28,6 g
43.  $3,14 \text{ dm}^3$
44. 7,00 kg
45. 125 g
46.  $161 \text{ cm}^3$
47.  $3,90 \text{ dm}^3$
48. 1 : 5
49. 1 : 3
50. 7 : 4
51. 5 : 7
52. 272 g
53. 21,1 %;  $1,63 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
54. 10,0 %
55. a)  $1,09 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $2,18 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  b)  $10,8 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $10,8 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  c)  $7,37 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $7,37 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$   
d)  $0,176 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $0,352 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$  e)  $0,407 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $1,22 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$
56. a) 7,00 % b) 25,1 % c) 7,75 %  
d) 1,05 % e) 34,9 %
57. a)  $1,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  b)  $1,17 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  c)  $1,05 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$   
d)  $1,05 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  e)  $1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
58.  $5,94 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
59.  $44,6 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$
60. 20,0 %;  $1,76 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $3,52 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$
61.  $0,250 \frac{\text{mval}}{\text{dm}^3}$
62.  $450 \text{ cm}^3$
63.  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  sól;  $0,140 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  zasada  
w nadmiarze
64.  $37,5 \text{ cm}^3$
65.  $0,338 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
66.  $40,0 \text{ cm}^3$  HCl
67.  $8,33 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$  sól;  $12,5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$  kwas w nadmiarze
68.  $0,506 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
69.  $25,0 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$

70. 1,51 %
71.  $68,1 \text{ cm}^3$
72.  $183 \text{ cm}^3$
73. 4 : 15
74.  $0,375 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
75.  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
76.  $353 \text{ cm}^3$
77.  $300 \text{ dm}^3$
78.  $2,09 \cdot 10^{21}$
79.  $22,1 \text{ cm}^3$
80.  $8,04 \cdot 10^{21}$
81. 106 mg
82. 611 mg
83. 335 mg
84.  $0,150 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$
85. 1,30 val
86. 65,3 mg
87. 184 mg
88. 8,52 mg
89. 36,7 mg
90. 26,3 %
91.  $1,05 \text{ dm}^3$
92. 24,1 %  $\text{FeSO}_4$ ; 75,9 %  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
93. 64,1 %
94. 0,120 %  

$$\%S = \frac{(c_N V)_{\text{I}_2} - (c_N V)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{m_{\text{pr}}} \cdot 1603$$

$$c_N \left[ \frac{\text{val}}{\text{dm}^3} \right], V [\text{cm}^3], m [\text{mg}]$$
95. 4,09 %  

$$\%NaCl = \frac{(c_N V)_{\text{AgNO}_3} - (c_N V)_{\text{KSCN}}}{m_{\text{pr}}} \cdot 5844$$

$$c_N \left[ \frac{\text{val}}{\text{dm}^3} \right], V [\text{cm}^3], m [\text{mg}]$$
96.  $4,49 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$   

$$c_{\text{Cl}_2} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right] = \frac{(c_N V)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{pr}}} \cdot 35453$$

$$c_N \left[ \frac{\text{val}}{\text{dm}^3} \right], V [\text{cm}^3]$$
97. 60,8 % Fe; 87,0 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   

$$\%\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(c_N V)_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{pr}}} \cdot 7984$$

$$c_N \left[ \frac{\text{val}}{\text{dm}^3} \right], V [\text{cm}^3], m [\text{mg}]$$
98.  $8,97^\circ\text{N}$
99. 26,9 %
100. 26,4 mg



# Rozdział 6

## Równowaga chemiczna

*Jarosław Chojnacki*

### Spis treści

---

6.1	Reakcje homogeniczne . . . . .	192
6.2	Obliczanie liczby moli i stężeń reagentów z uwzględnieniem przebiegu reakcji chemicznej . . . . .	198
6.3	Reakcje heterogeniczne . . . . .	207
6.4	Zadania . . . . .	210
6.5	Odpowiedzi . . . . .	214

---

Reakcje chemiczne mogą zachodzić aż do całkowitego zużycia substratów albo dochodzić do stanu, w którym substraty współistnieją z produktami. Przykładowo – reakcje spalania materiałów wybuchowych lub reakcje denaturacji białek zachodzą nieodwracalnie i nie mamy możliwości ponownego odzyskania substratów. Jeżeli jednak istnieje możliwość transformacji substratów w produkty i odwrotnie – produktów w substraty, to nawet po dłuższym czasie prowadzenia reakcji układ może zawierać znaczne stężenie substratów. Stan taki często wynika z ustalenia się tzw. stanu równowagi. Stopień przereagowania substratów nie jest wówczas całkowity, ale zatrzymuje się na pewnej wartości w miejscu określonym przez tzw. stałą równowagi. Przykładami takich reakcji mogą być reakcje alkoholi z kwasami prowadzące do otrzymania estrów i wody. Reakcja taka może być również prowadzona w kierunku odwrotnym, tzn. z estru i wody możemy otrzymać alkohol i kwas.

Omówimy po kolei równowagi zachodzące w układach jednorodnych (homogenicznych) oraz w układach niejednorodnych (heterogenicznych), a w szczególności równowagi w układach dwufazowych typu ciecz – ciało stałe.

## 6.1 Reakcje homogeniczne

Zacniemy od przypadku, w którym wszystkie substancje znajdują się w jednej fazie. Na przykład wszystkie są gazami lub wszystkie tworzą jednorodną fazę ciekłą. Ważne jest, aby zrozumieć, że w stanie równowagi stężenia substancji nie zmieniają się w czasie, gdyż szybkość powstawania produktów jest równa szybkości ich zużywania w procesie przeciwnym. Innymi słowy, osiągnięcie stanu równowagi nie oznacza, że ustały wszelkie reakcje chemiczne.

Podstawą do dalszych rozważań jest prawo działania mas, które sformułowali Guldberg i Waage w latach 1864–1879. Prawo to brzmi następująco:

Szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do efektywnego stężenia wszystkich substratów biorących w niej udział.

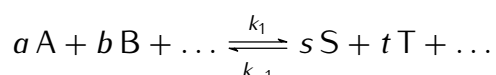
Stężenie efektywne (zwane też aktywnością) jest proporcjonalne do stężenia substancji:

$$a = \gamma c$$

Na potrzeby naszych dalszych rozważań będziemy zakładać, że dla rozcieńczonych roztworów współczynnik aktywności  $\gamma = 1$ , a tym samym zamiast aktywności będziemy używać stężeń. Ponadto, dla wygody, stężenia będziemy zapisywali jako wzór związku ujęty w nawiasy kwadratowe:

$$[A] \equiv c_A$$

Rozpatrzmy reakcję odwracalną:



Szybkość powstawania produktów ( $v_1$ ) będzie proporcjonalna do stężeń użytych substratów:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b \dots$$

Natomiast dla reakcji odwrotnej szybkość odtwarzania substratów ( $v_{-1}$ ) będzie proporcjonalna do stężeń produktów (które dla tej reakcji są *de facto* substratami):

$$v_{-1} = k_{-1}[S]^s[T]^t \dots$$

Stałe proporcjonalności  $k$  nazywa się stałymi szybkości reakcji. Na początku prędkość reakcji  $v_1$  ma dużą wartość, bo stężenia substratów są duże, a prędkość reakcji odwrotnej  $v_{-1}$  jest mała, bo stężenia produktów we wczesnych etapach reakcji są bliskie zeru. Z czasem osiągniany jest stan, w którym w jednostce czasu powstaje dokładnie tyle samo moli każdego produktu, ile rozkłada się do substratów. Wówczas stężenia przestają się już zmieniać w czasie. Mówimy, że osiągnięty został stan równowagi dynamicznej. Z warunku na jednakową prędkość reakcji w obie strony ( $v_1 = v_{-1}$ ) wynika wzór na warunek równowagi<sup>(1)</sup>:

$$k_1[A]^a[B]^b \dots = k_{-1}[S]^s[T]^t \dots$$

czyli:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[S]^s[T]^t \dots}{[A]^a[B]^b \dots}$$

Iloraz stałych szybkości  $k_1/k_{-1}$  oznaczamy wielką literą  $K$  i nazywamy stężeniową stałą równowagi.

$$K_c = \frac{[S]^s[T]^t \dots}{[A]^a[B]^b \dots} \quad (6.1)$$

Szereg równań używanych w chemii wymaga logarytmowania stałych równowag (np. równanie Arrheniusa). W związku z tym, z punktu widzenia matematyki wskazane jest, aby stałe równowagi nie posiadały wymiaru jednostek fizycznych (funkcję logarytmiczną stosuje się wyłącznie do liczb). Uzyskuje się to poprzez podzielenie stężeń przez wartość standardową  $c^\ominus = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  – wówczas tak zmodyfikowane (znormalizowane) stężenia stają się liczbami bezwymiarowymi (podobnie jak sama stała).

$$K_c = \frac{\left(\frac{[S]}{c^\ominus}\right)^s \left(\frac{[T]}{c^\ominus}\right)^t \dots}{\left(\frac{[A]}{c^\ominus}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^\ominus}\right)^b \dots} \quad (6.2)$$

Wartość stałej równowagi jest zależna od temperatury, co wynika z wpływu temperatury na stałe szybkości reakcji<sup>(2)</sup>.

Należy zatem podkreślić, że stała stężeniowa obowiązuje tylko dla układów spełniających warunki stałości temperatury, ciśnienia i objętości układu. Jest ona najczęściej stosowana do opisu równowag zachodzących w rozcieńczonych roztworach wodnych. W szczególnych przypadkach może być również stosowana dla innych układów.

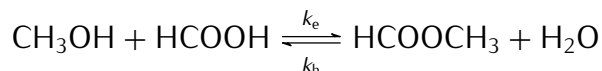
<sup>(1)</sup> W życiu codziennym z podobną sytuacją możemy się spotkać, np. w demografii – populacja mieszkańców w danym kraju nie zmienia się, kiedy liczba narodzin w miesiącu równa się liczbie zgonów w tym samym czasie.

<sup>(2)</sup> Jakościowo wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych opisuje reguła van 't Hoffa, a ilościowo równanie Arrheniusa.

**Przykład 6.1:** Wyznaczanie wzoru na stałą równowagi na podstawie prawa działania mas. Wyznacz wzór na stałą równowagi reakcji estryfikacji kwasu mrówkowego metanolem.

**Plan:** Należy zapisać zbilansowane równanie reakcji, wyznaczyć wzory na szybkość reakcji w obie strony i przyrównać je do siebie.

**Rozwiązanie:** Zapisujemy równanie reakcji estryfikacji (i jednocześnie odwrotnej do niej reakcji hydrolizy):



Szybkość powstawania mrówczanu metylu i wody (szybkość estryfikacji  $v_e$ ) będzie proporcjonalna do iloczynu stężeń molowych substratów – alkoholu i kwasu:

$$v_e = k_e[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}]$$

Z kolei szybkość reakcji odwrotnej (reakcji hydrolizy estru,  $v_h$ ) będzie zależeć od stężeń mrówczanu metylu i wody:

$$v_h = k_h[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

Z warunku na jednakową prędkość reakcji w obie strony ( $v_e = v_h$ ) wynika wzór na warunek równowagi dla tego przypadku:

$$k_e[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}] = k_h[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

czyli:

$$\frac{k_e}{k_h} = \frac{[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}]}$$

Zatem stężeniowa stała równowagi wynosi:

$$K_c = \frac{k_e}{k_h} = \frac{[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}]}$$

**Odpowiedź:** Stałą równowagi reakcji estryfikacji kwasu mrówkowego metanolem można opisać wzorem:

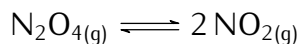
$$K_c = \frac{[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}]}$$

Czasami pojawia się potrzeba jakościowego określenia, w jakim kierunku będzie zachodzić reakcja przy znanych początkowych „ilościach” wszystkich reagentów występujących w reakcji (wyrażonych przez mole, stężenia, ciśnienia cząstkowe bądź ułamki molowe) lub po zaburzeniu stanu równowagi w układzie przez dodanie (lub usunięcie) jednego lub więcej reagentów. Najczęściej stosowaną w tym celu metodą jest obliczenie tzw. **ilorazu reakcyjnego**  $Q$ , analogicznego do wyrażenia na stałą równowagi, ze wstawionymi liczbami dotyczącymi „ilości” reagentów w danym momencie. Jeśli  $Q > K$ , to mamy nadmiar produktów reakcji, czyli reakcja będzie przebiegała w lewo, natomiast jeśli  $Q < K$  to mamy nadmiar substratów, czyli reakcja będzie przebiegała w prawo. Dodajmy, że przy obliczeniach prowadzonych przy użyciu tzw. postępu reakcji chemicznej (zdefiniowanego w dalszej części opracowania) kierunek zachodzenia reakcji wynika ze znaku wyliczonego postępu reakcji i nie wymaga jakichkolwiek wstępnych założeń.



**Przykład 6.2: Określenie kierunku przebiegu reakcji na podstawie porównania ilorazu reakcyjnego ze stałą równowagi reakcji.**

W naczyniu o pojemności  $2,0 \text{ dm}^3$  umieszczono po  $0,020 \text{ mol}$   $\text{N}_2\text{O}_4$  i  $\text{NO}_2$ . Czy należy oczekiwać dysocjacji  $\text{N}_2\text{O}_4$ , czy asocjacji  $\text{NO}_2$ , jeżeli stała stężeniowa dla reakcji



wynosi dla tych warunków  $K_c = 4,6$ ?

**Plan:** Należy obliczyć iloraz reakcyjny i porównać go z podaną stałą stężeniową równowagi.

**Rozwiązanie:** Wyrażenie na stałą równowagi  $K_c$  dla reakcji dysocjacji  $\text{N}_2\text{O}_4$  przedstawia się wzorem:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Stosując analogiczny jednomian obliczamy iloraz reakcyjny  $Q$ . Na podstawie danych do zadania i stechiometrii reakcji mamy:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{NO}_2] = \frac{0,020 \text{ mol}}{2,0 \text{ dm}^3} = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Zatem:

$$Q = \frac{(0,010)^2}{0,010} = 0,010$$

Ponieważ  $Q < K_c$ , dla osiągnięcia równowagi należy zwiększyć licznik (jednocześnie zmniejszyć się mianownik).

**Odpowiedź:** Na podstawie porównania ilorazu reakcyjnego ze stałą stężeniową przewidujemy powstanie produktu reakcji, czyli dysocjację części  $\text{N}_2\text{O}_4$  do  $\text{NO}_2$ .

Przez podstawienie ciśnień cząstkowych w miejsce stężeń do wzoru 6.2, uzyskujemy ciśnieniową stałą równowagi  $K_p$ , która zależy od temperatury i rodzaju układu. Jako ciśnienie standardowe przyjmujemy  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ , zatem jeśli ciśnienia będą wyrażone w barach, to dzielenie przez wartość standardową sprowadza się do opuszczenia jednostki.

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_S}{p^\ominus}\right)^s \left(\frac{p_T}{p^\ominus}\right)^t \dots}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^b \dots} \quad (6.3)$$

Reakcje przebiegające w fazie gazowej można opisywać stałymi ciśnieniowymi lub stężeniowymi, których wartości zazwyczaj się różnią. Często więc zachodzi potrzeba wzajemnego przeliczenia tych stałych. Wykonuje się to w oparciu o stechiometrię zbilansowanej reakcji chemicznej oraz o równanie stanu gazu doskonałego. Ze stechiometrii reakcji wyznacza się różnicę liczby moli produktów i substratów reakcji  $\Delta n$ :

$$\Delta n = (s + t + \dots) - (a + b + \dots)$$

Z równania Clapeyrona mamy:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Zamieniając stężenie molowe z  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  na  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$  dostajemy:

$$p_i = 1000c_i RT$$

Dzieląc przez ciśnienie standardowe  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$  otrzymujemy:

$$p_i^\ominus = 0,01c_i RT$$

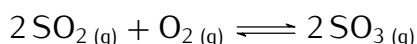
Po wstawieniu powyższego do wyrażenia na stałą ciśnieniową otrzymuje się wzór pozwalający na wzajemne przeliczanie stałych stężeniowych i ciśnieniowych:

$$K_p = K_c \cdot (0,01RT)^{\Delta n} \quad (6.4)$$

Dla reakcji, w których sumy moli reagentów są stałe (a więc liczby moli substratów są równe liczbie moli produktów, czyli  $\Delta n = 0$ ) – ułamkowe, stężeniowe i ciśnieniowe stałe równowagi są sobie równe (w przybliżeniu pomijającym aktywności bądź lotności reagentów). Ponadto w tych przypadkach do obliczenia stałej równowagi zamiast ułamków molowych, ciśnień cząstkowych lub stężeń, można użyć liczby moli reagentów w stanie równowagi.

Z punktu widzenia postaci wzoru na stałą równowagi istotne jest podanie, z jakim stanem skupienia danej substancji mamy do czynienia. Informacja ta zawarta jest najczęściej w nawiasie umieszczanym po wzorze chemicznym. Stosuje się skróty: g – gaz, l – ciecz, aq – roztwór wodny, s – ciało stałe i inne<sup>(3)</sup>, lub podaje nazwę fazy stałej, np. grafit, diament itp. (bywa, że skróty te pisze się kursywą lub stosuje się dla nich indeks dolny). Jest to szczególnie istotne w układach heterogenicznych (składających się z dwóch lub więcej faz).

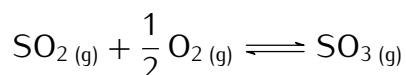
Warto również zwrócić uwagę na to, że wartość stałej równowagi zależy od sposobu, w jaki zostanie zapisane równanie reakcji i jest z tym równaniem nierozzerwalnie związana. Reakcję syntezy  $\text{SO}_3$  możemy zapisać jako:



wówczas ciśnieniową stałą równowagi wyrazimy wzorem:

$$K_p = \frac{\left( \frac{p_{\text{SO}_3}}{p^\ominus} \right)^2}{\left( \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\ominus} \right)^2 \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)}$$

Reakcję tą można również zapisać ze współczynnikiem ułamkowym:



---

<sup>(3)</sup> J. D. Cox: *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1239.

Wówczas wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi przyjmie postać:

$$K'_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^\ominus}\right)}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

Widać, że  $K_p = (K'_p)^2$ , a więc wartości te będą równe tylko w tym wyjątkowym przypadku, gdy stała równowagi  $K$  wynosi dokładnie jeden. Zawsze więc, gdy podajemy wartość stałej równowagi, trzeba jednoznacznie zdefiniować zapis reakcji. W poniższej tabeli przedstawiono kilka dodatkowych przykładów reakcji równowagowych i odpowiadających im wyrażen na stałą równowagi (do wyrażen wstawiamy znormalizowane wartości liczbowe stężeń lub ciśnień cząstkowych).

Tab. 6.1: Przykładowe wyrażenia na stałą równowagi dla wybranych reakcji

Reakcja	Stała równowagi
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$	$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{I}_2})}$
$3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$	$K_x = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{(x_{\text{H}_2})^3(x_{\text{N}_2})}$
$2 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$	$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]}$
$2 \text{NaHCO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K_p = p_{\text{CO}_2}$

Bardziej zwięzły zapis wzoru na stałą równowagi otrzymuje się sprowadzając równanie reakcji do tzw. postaci standardowej. Polega to na przeniesieniu wszystkich reagentów z lewej strony na prawą stronę równania reakcji. Zapis standardowy upraszcza i systematyzuje obliczenia stechiometryczne prowadzone przy wykorzystaniu postępu reakcji. Standardowemu zapisowi równania odpowiada odpowiedni zapis stałej równowagi chemicznej. W takim wyrażeniu wykładniki potęg są dodatnie dla produktów a ujemne dla substratów reakcji. Nazywamy je współczynnikami stechiometrycznymi i oznaczamy jako  $\nu_i$ . Wówczas wyrażenie na stałą równowagi jest po prostu iloczynem stężeń wszystkich reagentów podniesionych do potęg będących współczynnikami stechiometrycznymi tak zapisanej reakcji chemicznej. Wyrażenie standardowe na stałą równowagi chemicznej przybiera ogólną postać typu:

$$K = [\text{X}_1]^{\nu_1} \cdot [\text{X}_2]^{\nu_2} \cdot [\text{X}_3]^{\nu_3} \cdot \dots = \prod_i [\text{X}_i]^{\nu_i}$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają w przypadku stałej stężeniowej stężenie molowe składnika  $\text{X}_i$  (formalnie w wyrażeniu na stałą równowagi musi występować mianownik utworzony z prawej strony równania reakcji, w takim przypadku jest to zero podniesione do potęgi zerowej – z definicji wynoszące 1).

Dodajmy jeszcze, że zmiana liczby moli  $\Delta n$ , ważna przy przeliczaniu stałych stężeniowych na ciśnieniowe, jest dla zapisu standardowego po prostu sumą współczynników potęg:  $\Delta n = \sum_i \nu_i$ .

Poniżej w zapisie standardowym przedstawiono reakcje z poprzedniej tabeli wraz z odpowiadającym im zapisem stałych równowagi (matematycznie oba zapisy w obu tabelach są całkowicie równoważne).

Tab. 6.2: Przykładowe wyrażenia na stałe równowagi dla wybranych reakcji zapisanych w postaci standardowej

Reakcja	Stała równowagi
$0 = 2 \text{HI}_{(g)} - \text{H}_{2(g)} - \text{I}_{2(g)}$	$K_p = (p_{\text{HI}})^2 (p_{\text{H}_2})^{-1} (p_{\text{I}_2})^{-1}$
$0 = 2 \text{NH}_{3(g)} - 3 \text{H}_{2(g)} - \text{N}_{2(g)}$	$K_x = (x_{\text{NH}_3})^2 (x_{\text{H}_2})^{-3} (x_{\text{N}_2})^{-1}$
$0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(aq)} - 2 \text{NH}_{3(aq)} - \text{Ag}^+_{(aq)}$	$K_c = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^{-2} [\text{Ag}^+]^{-1}$
$0 = \text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} - 2 \text{NaHCO}_{3(aq)}$	$K_p = p_{\text{CO}_2}$

## 6.2 Obliczanie liczby moli i stężeń reagentów z uwzględnieniem przebiegu reakcji chemicznej

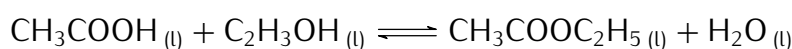
Obliczenie stechiometrycznej ilości produktów w przypadku, gdy użyto dokładne ilości wynikające z równania reakcji na ogół nie powoduje kłopotów. Zwłaszcza, gdy można założyć, że reakcja jest nieodwracalna i zachodzi aż do wyczerpania substratów (lub jednego z nich). Jednak w przypadku reakcji równowagowych należy sobie zdawać sprawę, że zmiany ilości reagentów nie zachodzą aż do wyczerpania substratów, a ich wzajemne stosunki ilościowe, wyrażone przez stężenia molowe, ciśnienia cząstkowe lub ułamki molowe, określa prawo działania mas.

**Przykład 6.3: Obliczanie ilości reagentów na podstawie znanych ilości substratów i wartości stałej równowagi.**

Zmieszano 5,0 mol etanolu z 8,0 mol kwasu octowego. Jakie będą liczby moli poszczególnych reagentów w stanie równowagi jeżeli stała stężeniowa reakcji estyfikacji  $K_c = 4,0$ ?

**Plan:** Napiszmy zbilansowane równanie reakcji, a następnie obliczmy stechiometrię reakcji biorąc ilość powstałego estru jako niewiadomą  $x$ , wstawiamy liczby moli do wzoru na stałą równowagi i rozwiążemy powstałe równanie z jedną niewiadomą.

**Rozwiązanie:** Równanie reakcji:



Bilans liczby moli – zakładamy, że powstanie  $x$  moli produktu:

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Start	8,0		5,0		0,0		0,0
Równowaga	$8,0 - x$		$5,0 - x$		$x$		$x$

Następnie wykorzystujemy zapisujemy wzór na stałą równowagi i podstawiamy stężenia równowagowe:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{8-x}{V} \cdot \frac{5-x}{V}}$$

Dodajmy, że objętość układu upraszcza się zawsze, gdy liczba moli produktów równa się liczbie moli substratów, czyli  $\Delta n = 0$ .

Po wstawieniu  $K_c = 4,0$  otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$\frac{x^2}{(8-x)(5-x)} = 4$$

Po przekształceniu:

$$3x^2 - 52x + 160 = 0$$

Obliczamy wyróżnik:

$$\Delta = b^2 - 4ac = 784$$

Otrzymujemy dwa rozwiązania:

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = 4 \quad x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{40}{3} \approx 13,33$$

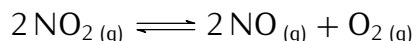
Drugi wynik odrzucamy jako niefizyczny (otrzymali byśmy ujemne wartości stężeń / liczby moli). W stanie równowagi będzie więc po 4 mol octanu etylu i wody. Ilości kwasu octowego i etanolu obliczamy z bilansu:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 8 - x = 4,0 \text{ mol} \quad n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 5 - x = 1,0 \text{ mol}$$

**Odpowiedź:** W stanie równowagi w mieszaninie znajdują się po 4,0 mol octanu etylu, wody i kwasu octowego oraz 1,0 mol etanolu.

#### Przykład 6.4: Obliczenia z bardziej złożonym równaniem reakcji.

Podczas ogrzewania  $\text{NO}_2$  w zamkniętym naczyniu w wyniku reakcji ilość  $\text{NO}_2$  zmniejszyła się z 1,50 do 0,30 mol. Obliczyć ilości moli reagentów w stanie równowagi, jeżeli reakcja zachodzi wg równania:



**Plan:** W zadaniu mamy podaną zmianę liczby moli substratu, a więc możemy na tej podstawie obliczyć liczbę moli pozostałych reagentów w stanie równowagi.

**Rozwiązanie:** Z równania reakcji widać, że powstała liczba moli NO jest taka sama jak liczba moli przereagowanego  $\text{NO}_2$  i dwukrotnie większa od liczby moli powstałego  $\text{O}_2$ , którą oznaczmy jako  $x$ .

	$2 \text{NO}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}$	+	$\text{O}_2$
Start	1,50		0,00		0,00
Równowaga	$1,50 - 2x$		$2x$		$x$

Z treści zadania wiadomo, że liczba moli  $\text{NO}_2$  w równowadze wynosi 0,30 mol, zatem:

$$1,50 - 2x = 0,30 \quad \Rightarrow \quad x = 0,60 \text{ mol}$$

W stanie równowagi liczby moli wynoszą:

$$n_{\text{NO}_2} = 0,30 \text{ mol} \quad n_{\text{NO}} = 2x = 1,20 \text{ mol} \quad n_{\text{O}_2} = x = 0,60 \text{ mol}$$

**Odpowiedź:** W stanie równowagi w mieszaninie reakcyjnej znajduje się 0,30 mol  $\text{NO}_2$ , 1,20 mol  $\text{NO}$  oraz 0,60 mol  $\text{O}_2$ .

Przykłady te pokazują schemat postępowania, który można ujednolicić przez definicję niewiadomej jako tzw. **postęp reakcji chemicznej**. Pojęcie to zostało po raz pierwszy wprowadzone przez É. Jougueta w 1917 roku i rozpropagowane przez T. de Dondera w latach 20-tych XX wieku. Od 1979 roku IUPAC zaleca używanie tego pojęcia w nauczaniu chemii. Liczba postępu reakcji chemicznej  $\xi$  jest równa stosunkowi zmiany (przyrostu lub ubytku) liczby moli danego reagenta  $n_i$  do jego współczynnika stechiometrycznego  $\nu_i$  w zbilansowanym równaniu reakcji przedstawionej zapisem standardowym:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (6.5)$$

Zmiana liczby moli to różnica pomiędzy aktualną ( $n_i$ ), a początkową liczbą moli ( $n_i^0$ ), zatem:  $\Delta n_i = n_i - n_i^0$ . Po podstawieniu do wzoru 6.5 i przekształceniu dostajemy wzór na liczbę moli reagenta  $i$  po zajściu reakcji w stopniu określonym postępem  $\xi$ :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (6.6)$$

Formalnie jednostką postępu reakcji jest mol reakcji. Dla procesu, w którym przybywa substratów, a zmniejsza się ilość produktów, postęp reakcji ma znak ujemny. Jeżeli przy produkcie w równaniu reakcji znajduje się współczynnik jednostkowy to postęp reakcji jest po prostu liczbą moli tego związku, która powstała w wyniku danej reakcji. Gdy w równaniu przy pewnym produkcie mamy inny od jedności współczynnik, to postęp wynoszący jeden oznacza powstanie takiej liczby moli tego produktu, jaką określa ten współczynnik stechiometryczny.

Matematycznie przez reakcję w tym przypadku rozumiemy wektor zawierający wszystkie stechiometryczne współczynniki reakcji chemicznej zapisanej standardowo (czyli z substratami przeniesionymi na prawą stronę równania). Równania te można traktować jako jedno równanie wektorowe:

$$\vec{n} = \vec{n}^0 + \vec{\nu} \xi \quad (6.7)$$

gdzie każdy reagent stanowi jedną „współrzedną” wektora  $\vec{n}^0$ , a współczynniki stechiometryczne zostały zebrane w wektor  $\vec{\nu}$ .

Mamy tutaj do czynienia z dwoma działaniami z rachunku wektorowego, w którym wektor określono przez jego współrzedne – mnożenie wektora przez stałą oraz dodawanie wektorów. Mnożenie wektora przez stałą daje nowy wektor o takiej samej liczbie współrzednych i polega na pomnożeniu wszystkich współrzednych wektora przez tę stałą, a dodawanie dwóch wektorów polega na dodaniu do siebie współrzednych znajdujących się na tych samych miejscach w obu wektorach. Ponadto dodawanie wektorów oraz mnożenie przez stałą jest przemienne, tzn.:

$$\vec{a} + \vec{b} = \vec{b} + \vec{a}$$

oraz

$$c\vec{a} = \vec{a}c$$

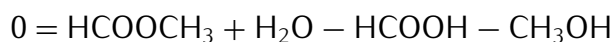
gdzie  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$  są wektorami, a  $c$  jest stałą.

**Przykład 6.5: Obliczanie postępu reakcji na podstawie definicji.**

Określ postęp reakcji estryfikacji kwasu mrówkowego metanolem, jeśli: a) w reakcji powstało 0,100 mol mrówczanu metylu b) w reakcji ubyło 0,200 mola mrówczanu metylu.

**Plan:** Korzystamy z definicji postępu reakcji określonego wzorem 6.5.

**Rozwiązanie:** Zapis standardowy reakcji estryfikacji:



Jeżeli w reakcji kwasu mrówkowego z metanolem powstało 0,100 mol mrówczanu metylu, a współczynnik przy mrówczanie metylu to 1 (ubyło jednocześnie po tyle samo moli kwasu i metanolu), to postęp reakcji wynosi:

$$\xi_a = \frac{\Delta n_{\text{HCOOCH}_3}}{\nu_{\text{HCOOCH}_3}} = \frac{0,100}{1} = 0,100 \text{ mol}$$

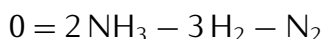
Jeżeli w reakcji kwasu mrówkowego z metanolem ubyło 0,200 mol mrówczanu metylu (przybyło jednocześnie po tyle samo moli kwasu i metanolu), to postęp reakcji wynosi:

$$\xi_b = \frac{\Delta n_{\text{HCOOCH}_3}}{\nu_{\text{HCOOCH}_3}} = \frac{-0,200}{1} = -0,200 \text{ mol}$$

**Odpowiedź:** Postęp reakcji estryfikacji wynosi: a) 0,100 mol b) -0,200 mol.

**Przykład 6.6: Obliczanie postępu reakcji oraz ilości reagentów na podstawie standardowego zapisu równania reakcji.**

Oblicz postęp reakcji oraz liczbę moli wszystkich reagentów na podstawie reakcji syntezy amoniaku opisanej równaniem standardowym:



oraz zawartość wszystkich reagentów w mieszaninie poreakcyjnej, jeżeli dla trzech oddzielnych eksperymentów w mieszaninie po reakcji stwierdzono obecność: a) 1,50 mol  $\text{NH}_3$  b) 0,700 mol  $\text{NH}_3$  c) 2,00 mol  $\text{H}_2$  a mieszanina początkowa zawierała po 1,00 mol wszystkich gazów:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  oraz  $\text{NH}_3$ .

**Plan:** Wielokrotnie wyznaczamy postępy reakcji stosując wzór 6.5, a następnie korzystając z wyznaczonego postępu oraz stechiometrii reakcji wyliczamy zawartości pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej stosując wzór 6.6.

**Rozwiązanie:**

a) z bilansu amoniaku:

$$1,50 = 1,00 + 2\xi \quad \Rightarrow \quad \xi_a = 0,250 \text{ mol}$$

b) analogicznie:

$$0,700 = 1,00 + 2\xi \quad \Rightarrow \quad \xi_b = -0,150 \text{ mol}$$

c) z bilansu wodoru:

$$2,00 = 1,00 - 3\xi \quad \Rightarrow \quad \xi_c = -0,333 \text{ mol}$$

Widać, że reakcja zachodzi na prawo w przypadku a) i na lewo w przypadkach b) oraz c). Wyznaczenie liczby moli pozostałych reagentów nie stanowi problemu, gdyż mając dany postęp reakcji można obliczyć zawartości pozostałych składników w mieszaninie.

0	=	2 NH <sub>3</sub>	–	3 H <sub>2</sub>	–	N <sub>2</sub>
$n^0$		1,00		1,00		1,00
$n = n^0 + \nu\xi$		$1,00 + 2\xi$		$1,00 - 3\xi$		$1,00 - \xi$
$n_a$		1,50		0,25		0,75
$n_b$		0,70		1,45		1,15
$n_c$		0,33		2,00		1,33

Popatrzmy na przypadek a) zapisany pionowo w postaci wektorowej (wzór 6.7):

$$\begin{array}{l} \text{NH}_3 : \\ \text{H}_2 : \\ \text{N}_2 : \end{array} \begin{pmatrix} 1,00 \\ 1,00 \\ 1,00 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 2 \\ -3 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot 0,250 = \begin{pmatrix} 1,50 \\ 0,25 \\ 0,75 \end{pmatrix}$$

**Odpowiedź:** Postępy reakcji i liczby moli reagentów wynoszą odpowiednio:

- a)  $\xi = 0,250 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{H}_2} = 0,25 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{N}_2} = 0,75 \text{ mol}$   
 b)  $\xi = -0,150 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{H}_2} = 1,45 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{N}_2} = 1,15 \text{ mol}$   
 c)  $\xi = -0,333 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{NH}_3} = 0,33 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{N}_2} = 1,33 \text{ mol}$

#### Przykład 6.7: Obliczanie ilości reagentów w stanie równowagi z początkowych ilości reagentów i znanej stałej równowagi.

Zmieszano po 1,0 mol etanolu, kwasu octowego oraz octanu etylu i dodano 90 g wody. Oblicz liczbę moli każdego z reagentów po ustaleniu się stanu równowagi, jeżeli stała równowagi reakcji estryfikacji  $K_c = 4,0$ .

**Plan:** Reakcja przebiega bez zmiany liczby moli reagentów  $\Delta n = 0$ , można więc w wyrażeniu na stałą równowagi stężeniowej użyć moli zamiast stężeń. Stechiometrię reakcji w stanie równowagi obliczymy przez wyznaczenie postępu reakcji w momencie osiągnięcia stanu równowagi.

**Rozwiązanie:** Ilość wody musimy przeliczyć na mole:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{90 \text{ g}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,0 \text{ mol}$$

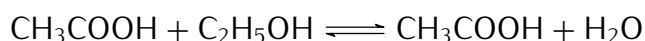
Zestawmy w tabeli równanie reakcji, odpowiednie liczby moli na początku i po zajściu reakcji o postępie  $\xi$ :



	CH <sub>3</sub> COOH	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	⇌	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	H <sub>2</sub> O
Start ( $n^0$ )	1,0		1,0		1,0		5,0
Równowaga ( $n$ )	$1,0 - \xi$		$1,0 - \xi$		$1,0 + \xi$		$5,0 + \xi$

Oczywiście, znaki przed  $\xi$  wynikają ze współczynników stechiometrycznych w zapisie standardowym (są ujemne dla substratów).

Napiszmy wyrażenie na stałą równowagi:



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{(1,0 + \xi)(5,0 + \xi)}{(1,0 - \xi)(1,0 - \xi)} = 4,0$$

Po przekształceniu otrzymujemy równanie kwadratowe względem  $\xi$  o postaci:

$$3\xi^2 - 14\xi - 1 = 0$$

Równanie ma dwa pierwiastki: jeden dodatni  $\xi_1 = 4,737$  mol, a drugi ujemny  $\xi_2 = -0,07037$  mol. Pierwsze z rozwiązań należy odrzucić, bo  $\xi_1$  większe od jedności oznaczałoby ujemne ilości substratów (etanolu i kwasu octowego) po osiągnięciu stanu równowagi. Należy więc przyjąć rozwiązanie  $\xi_2$ . Postęp reakcji jest ujemny, co oznacza, że reakcja przebiegła przeciwnie do zapisu normalnego (z prawa na lewo), a więc z wytworzeniem substratów. Obliczenie równowagowych liczb moli poszczególnych reagentów po wyznaczeniu postępu reakcji  $\xi$  nie stanowi problemu.

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,0 - \xi = 1,07037 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,0 - \xi = 1,07037 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 1,0 + \xi = 0,9296 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0 + \xi = 4,9296 \text{ mol}$$

Ponieważ otrzymane wyniki otrzymujemy w wyniku dodawania i odejmowania, to powinniśmy je zaokrąglić do jednej cyfry po przecinku. Jak widać dla prawidłowego postawienia problemu od strony matematycznej nie musimy wiedzieć z góry, w którą stronę reakcja zajdzie.

**Odpowiedź:** Po osiągnięciu stanu równowagi w mieszaninie znajduje się po 1,1 mol kwasu i alkoholu oraz 0,9 mol estru i 4,9 mol wody.

Przedstawiając sprawę inaczej, bardziej abstrakcyjnie – postęp reakcji jest to liczba moli procesów elementarnych (między pojedynczymi cząsteczkami) przedstawionych równaniem reakcji, które przebiegły z lewej na prawo.

**Przykład 6.8:** Obliczenia stechiometrii reakcji z początkowych ilości reagentów w stanie równowagi po zakłóceniu istniejącej równowagi przez dodatek reagenta.

Mieszanina zawierająca 4,0 mol octanu etylu oraz po 1,0 mol wody, etanolu i kwasu octowego znajduje się w stanie równowagi. Do układu dodano 36 g wody, wymieszano całość i pozostawiono do przereagowania aż do zaniku zmian stężenia. Oblicz ilości moli poszczególnych

substancji w nowym stanie równowagi.

**Plan:** Podobnie jak poprzednio, w wyrażeniu na stałą równowagi stężeniowej możemy użyć liczby moli zamiast stężeń. Wartość stałej równowagi można wyliczyć podstawiając początkowe ilości reagentów. Następnie zestawiamy tabelę i przez podstawienie nowych ilości moli do wyrażenia na stałą otrzymujemy równanie (kwadratowe) na podstawie którego wyznaczymy postęp reakcji i wszystkie liczby moli.

**Rozwiązanie:** Korzystamy z wyrażenia na stałą równowagi wyznaczonego w poprzednim zadaniu:

$$K_c = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{4,0 \cdot 1,0}{1,0 \cdot 1,0} = 4,0$$

Konstruujemy tabelę, wstawiając sumaryczną liczbę moli wody w układzie (1,0 mol plus 36 g wody, czyli dodatkowe 2,0 mol,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ). Tym razem skorzystamy z zapisu standardowego:

0	=	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	H <sub>2</sub> O	–	CH <sub>3</sub> COOH	–	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Start ( $n^0$ )		4,0		1,0 + 2,0		1,0		1,0
Równowaga ( $n$ )		4,0 + $\xi$		3,0 + $\xi$		1,0 – $\xi$		1,0 – $\xi$

Stężenia po reakcji możemy podstawić do wyrażenia na stałą równowagi:

$$K_c = \frac{(4,0 + \xi)(3,0 + \xi)}{(1,0 - \xi)(1,0 - \xi)} = 4,0$$

Po wymnożeniu wyrażeń w nawiasach i uproszczeniu zapisu otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$3\xi^2 - 15\xi - 8 = 0$$

Z równania tego wyliczamy wartość postępu reakcji  $\xi$ . Z dwóch pierwiastków równania,  $\xi_1 = 5,486$  mol i  $\xi_2 = -0,486$  mol, wybieramy tę drugą możliwość, gdyż pierwsza prowadzi do ujemnych stężeń alkoholu i kwasu. Jak widać postęp reakcji będzie ujemny, co oznacza, że powstaną substraty (reagenty z ujemnym współczynnikiem w zapisie standardowym). Do wyznaczenia liczby moli w nowym stanie równowagi wykorzystujemy wyrażenia z ostatniego wiersza tabeli wstawiając  $\xi = -0,486$  mol i zaokrąglając do jednej cyfry po przecinku.

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,0 - \xi = 1,486 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,0 - \xi = 1,486 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 4,0 + \xi = 3,514 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0 + \xi = 2,514 \text{ mol}$$

**Odpowiedź:** W nowym stanie równowagi w mieszaninie reakcyjnej zawarte będzie po 1,5 mol etanolu i kwasu octowego, 3,5 mol octanu etylu i 2,5 mol wody.

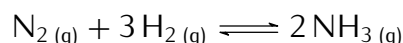
Gdy nie znamy liczby moli reagentów gazowych wystarczające jest zastosowanie prawa Daltona dla mieszaniny końcowej (Rozdział 2.4). Mówi ono, że ciśnienie całkowite jest sumą wszystkich ciśnień cząstkowych poszczególnych składników gazu.

**Przykład 6.9: Obliczanie wartości stałej równowagi na podstawie znajomości równowagowych ciśnień reagentów.**

Do naczynia wprowadzono gazowy azot i wodór w proporcji stechiometrycznej (1 : 3). Układ wygrzewano w temperaturze 900 K. W stanie równowagi ciśnienie w reaktorze wynosiło 30 398 hPa, a ciśnienie cząstkowe azotu 4053 hPa. Oblicz stałą równowagi  $K_p$ .

**Plan:** Piszemy równanie reakcji definiujące wzór na stałą równowagi i dokonujemy odpowiednich bilansów. Wykorzystamy fakt, że na ciśnienie całkowite składa się suma ciśnień cząstkowych (prawo Daltona). Obliczone ciśnienia cząstkowe wstawimy do wyrażenia na  $K_p$ .

**Rozwiązanie:** Zapisujemy równanie reakcji:



Ponieważ wiemy, że ciśnienie azotu,  $p_{\text{N}_2} = 0,4053 \text{ MPa}$ , jest zawsze trzykrotnie mniejsze od ciśnienia wodoru (na początku, jak i po reakcji), to  $p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{N}_2} = 1,2159 \text{ MPa}$ . Ponieważ  $\Delta n = -2$ , to ciśnienie całkowite może się zmieniać. Znamy jednak jego wartość w stanie równowagi, zatem ciśnienie amoniaku możemy wyznaczyć z prawa Daltona:

$$p_{\text{NH}_3} = p_c - p_{\text{N}_2} - p_{\text{H}_2} = 3,0397 - 0,4053 - 1,2159 = 1,4185 \text{ MPa}$$

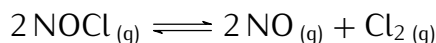
Uzyskane wartości wstawiamy do wzoru na stałą równowagi  $K_p$ , pamiętając że  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa}$ :

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right)^3} = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2 (p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3} = \frac{1,4185^2 \cdot 0,1^2}{0,4053 \cdot 1,2159^3} = 0,027\,618$$

**Odpowiedź:** Ciśnieniowa stała równowagi reakcji w opisanych warunkach wynosi  $K_p = 0,027\,62$ .

**Przykład 6.10: Obliczanie stałej równowagi na podstawie stopnia dysocjacji termicznej.**

W zbiorniku o objętości  $1,0 \text{ dm}^3$  i w temperaturze 740 K badano równowagę reakcji:



Wprowadzono 2,0 mol NOCl do pustego zbiornika i po osiągnięciu stanu równowagi stwierdzono, że stopień dysocjacji tego związku wynosi 33 %.

**Plan:** Mamy początkowe liczby moli, więc możemy zastosować schemat obliczeń z wykorzystaniem postępu reakcji. Na podstawie stopnia dysocjacji wyznaczymy postęp reakcji i wszystkie stężenia, które podstawimy do wyrażenia na stałą równowagi.

**Rozwiązanie:** Konstruujemy tabelę:

	$2 \text{ NOCl}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ NO}$	$+$	$\text{Cl}_2$
Start ( $n^0$ )	2,0		0,0		0,0
Równowaga ( $n$ )	$2,0 - 2\xi$		$2\xi$		$\xi$

Na podstawie stopnia dysocjacji (33 %) obliczamy ilość NO:

$$n_{\text{NO}} = 2,0 \cdot 0,33 = 0,66 \text{ mol}$$

Ponieważ  $2\xi = 0,66 \text{ mol}$ , to  $\xi = 0,33 \text{ mol}$ . Na tej podstawie wyznaczamy pozostałe liczby moli:

$$n_{\text{Cl}_2} = \xi = 0,33 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NOCl}} = 2,0 - 2\xi = 1,34 \text{ mol}$$

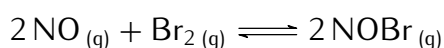
Mając liczby moli reagentów w równowadze podstawiamy je do wzoru na stałą (ponieważ objętość wynosi  $1,0 \text{ dm}^3$ , to liczby moli są liczbowo równe stężeniom molowym):

$$K_c = K_n = \frac{n_{\text{NO}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{NOCl}}^2} = \frac{0,66^2 \cdot 0,33}{1,34^2} = 0,080\,056$$

**Odpowiedź:** Stała równowagi reakcji dysocjacji NOCl w podanych warunkach wynosi 0,080.

#### Przykład 6.11: Wyznaczanie równowagowego składu mieszaniny reakcyjnej wymagające użycia równania trzeciego stopnia.

Do naczynia o objętości  $1,0 \text{ dm}^3$  wprowadzono  $4,0 \text{ mol NO}$  oraz  $2,0 \text{ mol Br}_2$  i pozwolono na ustalenie się równowagi. Oblicz równowagowe stężenia wszystkich reagentów jeśli  $K_c = 70$ .



**Plan:** Wyznaczamy równanie opisujące skład mieszaniny w zależności od postępu reakcji. Rozwiązujemy je względem  $\xi$  przy użyciu metody iteracyjnej.

**Rozwiązanie:** Zapisujemy wzór na stałą równowagi:

$$K_c = \frac{[\text{NOBr}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}$$

Wyrażamy równowagowe stężenia korzystając z postępu reakcji:

$$[\text{NOBr}] = \frac{2\xi}{V} \quad [\text{NO}] = \frac{n_{\text{NO}}^0 - 2\xi}{V} \quad [\text{Br}_2] = \frac{n_{\text{Br}_2}^0 - \xi}{V}$$

Podstawiając odpowiednie wartości do wyrażenia na stałą równowagi (i pamiętając, że  $V = 1,0 \text{ dm}^3$ ) dostajemy:

$$K_c = \frac{(2\xi)^2}{(4 - 2\xi)^2(2 - \xi)} = 70$$

Po przekształceniu otrzymujemy równanie trzeciego stopnia:

$$70\xi^3 - 419\xi^2 + 840\xi - 560 = 0$$

Można je rozwiązać np. metodą wyróżników, czy trygonometryczną. Wymagają one jednak użycia dość skomplikowanych wzorów. Znacznie łatwiej można równanie to rozwiązać metodą iteracji prostej przekształcając do postaci  $\xi = f(\xi)$ , np.:

$$\xi_{n+1} = \frac{-70\xi_n^3 + 419\xi_n^2 + 560}{840}$$

Metoda ta jest dość wolno zbieżna (satysfakcjonujący wynik  $|\xi_{n+1} - \xi_n| < 10^{-5}$  uzyskujemy po ok. 200 iteracjach). Znacznie szybciej otrzymamy wynik stosując inne przekształcenie:

$$\xi_{n+1} = 2 - \sqrt[3]{\frac{\xi_n^2}{70}}$$

Tym razem wynik spełniający warunek  $|\xi_{n+1} - \xi_n| < 10^{-5}$  otrzymujemy już po 7 iteracji:

$$\xi_7 = 1,659\,844\,147$$

Uwaga: niektóre przekształcenia, jak np.  $\xi_{n+1} = \sqrt{70(2 - \xi_n)^3}$  w ogóle nie są zbieżne.

Na koniec podstawiamy otrzymaną wartość do wzorów na stężenia równowagowe.

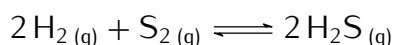
**Odpowiedź:** W stanie równowagi poszczególne reagenty występują w następujących stężeniach:  $3,32 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  NOBr;  $0,68 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  NO;  $0,34 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  Br<sub>2</sub>.

## 6.3 Reakcje heterogeniczne

Dla układów, w których w równowadze współistnieje kilka faz, reakcja chemiczna polegająca na przeniesieniu substancji (z fazy do fazy, bądź z jednego związku do drugiego) zachodzi tak długo, aż wyrównają się potencjały chemiczne. Z warunku na równość potencjału chemicznego faz wynika, że do wyrażenia na stałą równowagi należy wstawić ułamki molowe (ciśnienia cząstkowe, stężenia) substancji w obrębie fazy, w której ona występuje. Tak więc, w przypadku rozpatrywania reakcji pomiędzy fazą stałą i roztworami wyrażenie na stałą równowagi zawiera jedynie stężenia (ułamki molowe) substancji obecnych w fazie ciekłej (roztworze), a pomijamy ciała stałe. Najprostszym uzasadnieniem tego postępowania jest uwzględnienie faktu, że przykładowo w wyniku rozpuszczania sacharozy nie zmienia się ułamek molowy sacharozy w cieple stałym – wynosi bowiem cały czas jeden. Do opisu tej równowagi wystarczy podanie stężenia tego cukru w roztworze nasyconym (co oczywiście zależy od temperatury). Równowagi dotyczące rozpuszczania i wytrącania osadów będą omawiane dokładniej w rozdziale 8. Podobnie w reakcji współistnienia ze sobą gazów i ciał stałych w wyrażeniu na stałą równowagi pomija się człony dotyczące fazy stałej. Tak więc niektóre reakcje równowagi rozkładu ciał stałych daje się opisać za pomocą stałych ciśnieniowych z pominięciem substancji stałych, podając równowagową prężność gazów powstających w danej reakcji w określonej temperaturze. W ten sposób opisuje się często np. reakcje rozkładu węglanów metali do tlenku metalu i ditlenku węgla lub reakcje utraty wody

przez uwodnione sole. Wówczas podaje się równowagową prężność  $\text{CO}_2$  w danej temperaturze w przypadku rozkładu węglanu lub prężność pary wodnej dla danej temperatury dla reakcji odwodnienia hydratu. Bardzo istotne staje się podawanie stanu skupienia lub rodzaju fazy stałej dla wszystkich reagentów. Dla uproszczenia zapisu stałych założymy, że ciśnienia wyrażone są w barach ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ).

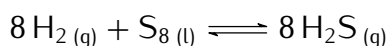
Spójrzmy na reakcję syntezy siarkowodoru z wodoru i siarki. W temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  wszystkie reagenty są gazowe, siarka w tej temperaturze występuje głównie jako cząsteczka dwuatomowa, a więc tę reakcję można przedstawić równaniem:



Dla tej reakcji ciśnieniowa stała równowagi  $K_p$  będzie miała następującą postać:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2}{(p_{\text{H}_2})^2 p_{\text{S}_2}}$$

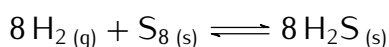
W temperaturze  $200^\circ\text{C}$  równanie syntezy siarkowodoru będzie miało postać:



a stała ciśnieniowa formę:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^8}{(p_{\text{H}_2})^8}$$

W temperaturze  $-100^\circ\text{C}$  tylko wodór będzie gazem, a pozostałe reagenty ciałami stałymi. Wówczas reakcję można zapisać następująco:



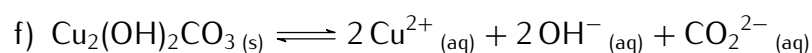
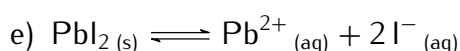
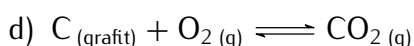
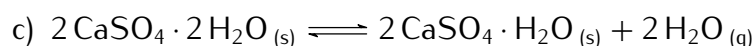
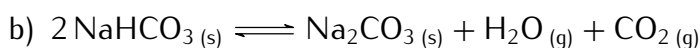
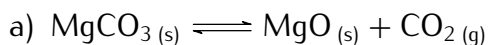
a stałą ciśnieniową jako:

$$K_p = \frac{1}{(p_{\text{H}_2})^8}$$

Widać, że bez podania stechiometrii i stanu skupienia reagentów tylko przypadkowo moglibyśmy trafić na właściwy sposób obliczeń, ponieważ postaci wyrażen jak i wartości liczbowe stałych równowagi tych reakcji zdecydowanie różnią się od siebie.

#### Przykład 6.12: Zapis stałej równowagi w przypadku układów wielofazowych.

Podaj równanie na stałą równowagi dla następujących reakcji chemicznych:



**Odpowiedź:**

$$a) K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

$$d) K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}$$

$$b) K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{(p^\ominus)^2}$$

$$e) K_c = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

$$c) K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus}$$

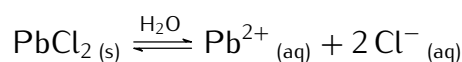
$$f) K_c = [\text{Cu}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

**Przykład 6.13: Obliczanie stężenia na podstawie znajomości stałej równowagi w układzie wielofazowym.**

Do 0,50 dm<sup>3</sup> wody dodano 1,0 g chlorku ołowiu(II) i pozostawiono do ustalenia się równowagi. Oblicz stężenie jonów ołowiu w roztworze, jeśli stała równowagi reakcji dysocjacji wynosi  $K'_c = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

**Plan:** Musimy zapisać równanie reakcji i wzór na stałą równowagi, do którego wstawimy nieznane stężenia pamiętając o stechiometrii. Po rozwiązaniu równania z jedną niewiadomą otrzymamy wynik.

**Rozwiązanie:** Zapisujemy równanie reakcji dysocjacji:



Stała równowagi będzie zatem wyrażona wzorem:

$$K_c = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{PbCl}_2]}$$

Ponieważ stężenie molowe chlorku ołowiu w fazie stałej jest niezmiennie i wynosi:

$$[\text{PbCl}_2] = \frac{d}{M} = \frac{5850 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}{278,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 21,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

to możemy je włączyć do wartości stałej równowagi:

$$K'_c = K_c[\text{PbCl}_2] = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

Tak zmodyfikowane stałe podawane są właśnie w zestawieniach tablicowych, również w tym zadaniu. Oznaczając jako  $x$  liczbę moli chlorku ołowiu, która uległa rozpuszczeniu możemy napisać:

$$K'_c = \left( \frac{x}{V} \right) \cdot \left( \frac{2x}{V} \right)^2$$

Po przekształceniu dostajemy równanie trzeciego stopnia:

$$4x^3 - K'_c V^3 = 0$$

które ma trzy rozwiązania, jednak tylko jedno rzeczywiste:

$$x = \sqrt[3]{\frac{K'_c}{4}} V$$

Stężenie jonów ołowiu(II) wynosi zatem:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{x}{V} = \sqrt[3]{\frac{K'_c}{4}} = 15,8740 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$$

Jak widać wynik jest niezależny od ilości użytej soli (pod warunkiem, że użyto jej w nadmiarze) oraz objętości roztworu, ponieważ jest on *de facto* rozpuszczalnością substancji wyrażoną w jednostkach stężenia molowego.

**Odpowiedź:** Stężenie jonów ołowiu(II) w nasyconym roztworze wynosi  $16 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ .

## 6.4 Zadania

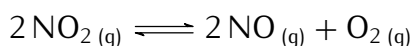
1. Podaj wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi dla następujących reakcji chemicznych:

- $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}(\text{g})$
- $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- $\text{CaSO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$
- $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $2 \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

2. Podaj wyrażenie na stężeniową stałą równowagi dla następujących reakcji chemicznych:

- $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 3 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$
- $\text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

3. Oblicz, ile wynosi stężeniowa stała równowagi, jeżeli po umieszczeniu 2,50 mol  $\text{NO}_2$  w naczyniu o pojemności  $1,00 \text{ dm}^3$  po ustaleniu się równowagi stwierdzono obecność 0,60 mol tej substancji. Zakładamy, że zaszła reakcja dysocjacji  $\text{NO}_2$  wg równania:

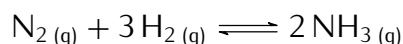




4. Oblicz wartość stężeniowej stałej równowagi dla procesu estryfikacji w fazie ciekłej i dla procesu odwrotnego, jeżeli po zmieszaniu 1,00 mol kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}$  z 1,00 mol etanolu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  po osiągnięciu stanu równowagi w mieszaninie reakcyjnej stwierdzono obecność 0,666 mol octanu etylu  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .
5. Oblicz liczby moli reagentów po ustaleniu się równowagi w reakcji estryfikacji, jeśli zmieszano:
- 1,00 mol kwasu octowego z 4,00 mol etanolu
  - 1,00 mol octanu etylu z 4,00 mol wody
  - 1,00 mol kwasu octowego z 4,00 mol etanolu, 1,00 mol wody oraz 1,00 mol octanu etylu
  - 1,00 mol kwasu octowego ze 100 g wodnego roztworu alkoholu etylowego o zawartości 30,0 %<sub>(m/m)</sub> etanolu
  - 1,00 mol octanu etylu ze 100 g wodnego roztworu alkoholu etylowego o zawartości 30,0 %<sub>(m/m)</sub> etanolu

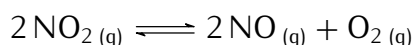
Stałą równowagi wyznacz na podstawie danych z zadania poprzedniego.

6. Ile wody należy dodać do mieszaniny 1,0 mol kwasu octowego i 2,0 mol etanolu, aby kwas octowy przeszedł w ester z wydajnością 50 %?
7. Jaką ilość etanolu należy użyć, aby z 60,0 g czystego kwasu octowego otrzymać w stanie równowagi 60,0 g estru?
8. Układ zawierający 4,00 mol octanu etylu i po 1,00 mol wody, kwasu octowego i etanolu znajduje się w równowadze. Z układu usunięto następnie 6,00 g wody. Oblicz ilości wszystkich składników w roztworze po ustaleniu się nowego stanu równowagi.
9. Mieszanina początkowa zawiera po 1,0 mol gazów:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{NH}_3$ . Oblicz równowagową liczbę moli azotu, jeżeli dla trzech oddzielnych eksperymentów w różnych temperaturach w układzie po osiągnięciu stanu równowagi w reakcji



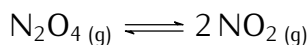
stwierdzono obecność: a) 1,50 mol  $\text{NH}_3$     b) 0,700 mol  $\text{NH}_3$     c) 1,90 mol  $\text{H}_2$ .

10. Oblicz wartość stężeniowej stałej równowagi reakcji tworzenia amoniaku, jeśli w naczyniu o objętości 20 dm<sup>3</sup> po wprowadzeniu 1,0 mol  $\text{N}_2$  i 4,0 mol  $\text{H}_2$  po osiągnięciu stanu równowagi otrzymano 0,22 mol amoniaku.
11. Oblicz wartość stałej równowagi  $K_x$  (opartej o ułamki molowe) reakcji tworzenia amoniaku, jeśli po wprowadzeniu 1,0 mol  $\text{N}_2$  i 4,0 mol  $\text{H}_2$  otrzymano po reakcji 0,32 mol amoniaku.
12. Do naczynia o objętości 10 dm<sup>3</sup> wprowadzono 46 g  $\text{NO}_2$ . Po podgrzaniu do pewnej temperatury stwierdzono, że w stanie równowagi następuje dysocjacja 24 % tego związku wg równania:

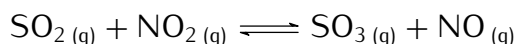


Oblicz stężeniową stałą równowagi dysocjacji  $\text{NO}_2$  dla tej temperatury.

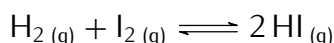
13. Do naczynia o objętości  $10 \text{ dm}^3$  wprowadzono  $46 \text{ g N}_2\text{O}_4$ . Po podgrzaniu do pewnej temperatury stwierdzono, że w stanie równowagi następuje dysocjacja  $80\%$  tego związku. Oblicz stężeniową stałą równowagi dysocjacji  $\text{N}_2\text{O}_4$  dla tej temperatury.  $\text{N}_2\text{O}_4$  dysocjuje wg równania:



14. W naczyniu o pojemności  $2,0 \text{ dm}^3$  umieszczono  $4,0 \text{ mol SO}_2$  i  $3,0 \text{ mol NO}_2$ . Ile gramów  $\text{SO}_3$  powstanie w stanie równowagi, jeśli stała stężeniowa dla tej temperatury wynosi  $1,0$ . Równanie reakcji:



15. W pewnej temperaturze po osiągnięciu stanu równowagi w naczyniu o pojemności  $10 \text{ dm}^3$  znajdują się  $2,0 \text{ mol I}_2$ ,  $10 \text{ mol HI}$  oraz  $1,0 \text{ mol H}_2$ . Oblicz stężeniową stałą równowagi dla reakcji:

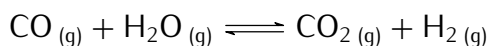


Ile moli jodu i wodoru wprowadzono do naczynia jeżeli założymy, że początkowo w naczyniu nie było  $\text{HI}$ ?

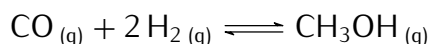
16. Oblicz stałą równowagi  $K_c$  reakcji dysocjacji  $\text{N}_2\text{O}_4$ , jeśli w stanie równowagi w naczyniu o pojemności  $3,00 \text{ dm}^3$  znajduje się  $7,64 \text{ g N}_2\text{O}_4$  oraz  $1,56 \text{ g NO}_2$ .



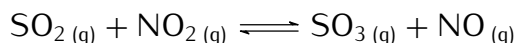
17. Mieszaninę  $2,0 \text{ mol}$  tlenku węgla(II) i  $3,0 \text{ mol}$  pary wodnej ogrzano w zamkniętym naczyniu do temperatury  $1100 \text{ K}$ . Oblicz wartość stałej równowagi  $K_x$  reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną, jeśli po ustaleniu stanu równowagi w mieszaninie znajduje się  $1,2 \text{ mol}$  wodoru.



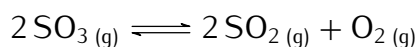
18. W warunkach normalnych odmierzono  $86 \text{ dm}^3$  gazu syntezowego (mieszanina  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  w stosunku molowym  $1 : 2$ ). Mieszaninę zamknięto w reaktorze z katalizatorem żelazowo-chromowym i pozostawiono do ustalenia stanu równowagi. Oblicz wartość stałej równowagi tej reakcji, jeśli w końcowej mieszaninie znajdowało się  $32 \text{ g}$  metanolu.



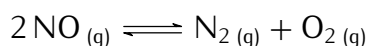
19. W jakim stosunku molowym należy mieszać  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ , aby w wyniku poniższej reakcji o stałej  $K_c = 1,0$  uzyskać  $80\%$  przereagowania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ .



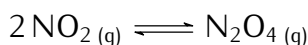
20. Oblicz stałą równowagi  $K_p$  reakcji dysocjacji tlenku siarki(VI), jeśli do ewakuowanego naczynia o pojemności  $1,52 \text{ dm}^3$  wprowadzono  $0,0200 \text{ mol SO}_3$ , a po ustaleniu się stanu równowagi w temperaturze  $900 \text{ K}$  w naczyniu pozostawało  $0,0142 \text{ mol}$  gazowego  $\text{SO}_3$ .



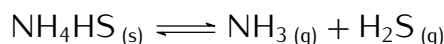
21. Obliczyć ciśnieniową stałą równowagi  $K_p$  poniższej reakcji, jeżeli wiadomo, że w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $1,51 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  tlenek azotu(II) jest zdysocjowany w  $99,0\%$ .



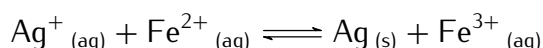
22. Stężeniowa stała równowagi  $K_c$  dla reakcji dimeryzacji tlenku azotu(IV) w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $2,44 \cdot 10^{-4}$ . Obliczyć stężenie  $\text{N}_2\text{O}_4$  po ustaleniu się stanu równowagi, jeśli do ewakuowanego naczynia o pojemności  $0,372\text{ dm}^3$  wprowadzono  $0,024\text{ mol}$   $\text{N}_2\text{O}_4$ .



23. Stała dysocjacji termicznej wodorosiarczku amonu  $\text{NH}_4\text{HS}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $K_p = 0,108$ . Oblicz całkowite ciśnienie układu, jeśli nadmiar stałego  $\text{NH}_4\text{HS}$  wprowadzono do ewakuowanego naczynia i w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  pozwolono na ustalenie się stanu równowagi.



24. Zmieszano azotan(V) srebra oraz azotany(V) żelaza(II) i żelaza(III) w takich proporcjach, że stężenie początkowe jonów w roztworze wynosiło:  $[\text{Ag}^+] = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Do tego roztworu dodano sproszkowanego metalicznego srebra. Oblicz stężenia wszystkich kationów w roztworze po ustaleniu się równowagi poniższej reakcji jeśli stała równowagi  $K_c$  w tych warunkach wynosi  $2,98$ .



25. Reakcja metalicznego żelaza z wodą zachodzi według równania:



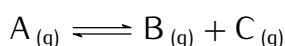
Jakie będzie stężenie pary wodnej w stanie równowagi w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ , jeżeli reakcja została zapoczątkowana w naczyniu o pojemności  $16,0\text{ dm}^3$  napełnionym  $10,0\text{ g}$   $\text{H}_2$  i nadmiarem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a stężeniowa stała równowagi  $K_c = 4,60$ ?

26. Dytlenek węgla  $\text{CO}_2$  reaguje z grafitem według równania:



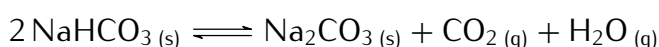
Obliczyć, jaka masa grafitu w stanie równowagi znajduje się w naczyniu o pojemności  $2,50\text{ dm}^3$  napełnionym przed reakcją  $22,0\text{ g}$   $\text{CO}_2$  oraz  $50,0\text{ g}$  grafitu i ogrzanym do temperatury  $850^\circ\text{C}$ , jeżeli stężeniowa stała równowagi tej reakcji  $K_c$  w tej temperaturze wynosi  $10,0$ .

27. Wyprowadzić ogólny wzór wiążący stałą ciśnieniową  $K_p$  w danej temperaturze z ciśnieniem początkowym  $p_A^0$  oraz stopniem dysocjacji termicznej  $\alpha_A$  reagenta A, który uległ dysocjacji termicznej zachodzącej według równania:



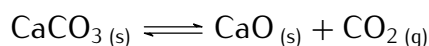
Na początku ogrzewana próbka zawierała tylko reagent A.

28. W temperaturze  $125^\circ\text{C}$  dla następującej reakcji:



stała równowagi  $K_p = 0,250$ . Do opróżnionego naczynia o pojemności  $1,00\text{ dm}^3$  wprowadzono  $11,9\text{ g}$   $\text{NaHCO}_3$  i naczynie ogrzewano w tej temperaturze do ustalenia się stanu równowagi. Obliczyć:

- a) ciśnienia cząstkowe  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w stanie równowagi  
 b) masy  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  znajdujące się w naczyniu po ustaleniu się stanu równowagi  
 c) minimalną objętość naczynia, przy której cały  $\text{NaHCO}_3$  ulegnie rozkładowi
29. Mieszaninę 0,345 mol  $\text{PCl}_3$  oraz 0,268 mol  $\text{Cl}_2$  umieszczono w opróżnionym zamkniętym naczyniu i ogrzewano w pewnej temperaturze do ustalenia się stanu równowagi. W tym momencie w naczyniu panowało ciśnienie 225 kPa oraz znajdowało się 0,166 mol  $\text{PCl}_5$ . Oblicz stałą ciśnieniową  $K_p$  oraz liczby moli  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  w mieszaninie reakcyjnej.
30. W naczyniu o pojemności  $2,0 \text{ dm}^3$  w pewnej temperaturze w stanie równowagi znajdowały się następujące gazy: 1,4 mol  $\text{SO}_2$ , 2,5 mol  $\text{NO}_2$ , 5,2 mol  $\text{SO}_3$  oraz 6,4 mol  $\text{NO}$ . Ile moli  $\text{SO}_2$  trzeba dodać do tego naczynia w tej samej temperaturze, aby stężenie  $\text{SO}_3$  wzrosło do  $2,8 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
- $$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$$
31. Jaka jest minimalna masa  $\text{CaCO}_3$  potrzebna do ustalenia się stanu równowagi reakcji termicznego rozkładu węglanu wapnia w naczyniu o objętości  $6,50 \text{ dm}^3$  w temperaturze 500 K, jeżeli stała  $K_p$  tej reakcji wynosi 0,050?



## 6.5 Odpowiedzi

1. W poniższych wyrażeniach  $p^\ominus$  można pominąć, jeśli ciśnienia będą wyrażone w barach.

$$\text{a) } K_p = \frac{(p_{\text{BrCl}})^2}{p_{\text{Br}_2} p_{\text{Cl}_2}}$$

$$\text{b) } K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5} p^\ominus}$$

$$\text{c) } K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\ominus}$$

$$\text{d) } K_p = \frac{(p_{\text{HCl}})^4 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p_{\text{Cl}_2})^2 p^\ominus}$$

$$\text{e) } K_p = \frac{(p_{\text{O}_2})^3}{(p_{\text{O}_3})^2 p^\ominus}$$

$$\text{f) } K_p = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}{(p^\ominus)^3}$$

$$\text{g) } K_p = \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus} \right)^4$$

$$\text{h) } K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

$$2. \text{ a) } K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{b) } K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{c) } K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$\text{d) } K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$\text{e) } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{f) } K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$\text{g) } K_c = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$\text{h) } K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

3. 9,5

4. 4,0; 0,25

5. a) 0,07 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
 3,07 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
 0,93 mol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
 0,93 mol  $\text{H}_2\text{O}$

- b) 0,59 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
0,59 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
0,41 mol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
3,41 mol  $\text{H}_2\text{O}$
- c) 0,24 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
3,24 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
1,76 mol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
1,76 mol  $\text{H}_2\text{O}$
- d) 0,73 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
0,38 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
0,27 mol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
4,16 mol  $\text{H}_2\text{O}$
- e) 0,44 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
1,09 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
0,56 mol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
3,45 mol  $\text{H}_2\text{O}$
6. 5,5 mol = 99 g
7. 1,05 mol = 48,2 g
8. 0,892 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
0,892 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
4,108 mol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
0,774 mol  $\text{H}_2\text{O}$
9. a) 0,750 mol  
b) 1,15 mol  
c) 1,30 mol
10. 0,44
11. 0,061
12.  $1,2 \cdot 10^{-3}$
13. 0,64
14. 137 g
15. 50; 6,0 mol  $\text{H}_2$ ; 7,0 mol  $\text{I}_2$
16.  $4,62 \cdot 10^{-3}$
17. 1,0
18. 14
19.  $n_{\text{SO}_2} : n_{\text{NO}_2} = 1 : 4$
20. 0,0238 ( $K_c = 3,18 \cdot 10^{-4}$ )
21.  $2,45 \cdot 10^3$  ( $K_c = 2,45 \cdot 10^3$ )
22.  $4,03 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
23. 65,7 kPa
24.  $0,192 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{Fe}^{3+}$ ;  
 $0,208 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{Fe}^{2+}$ ;  
 $0,308 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{Ag}^+$
25.  $0,126 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
26. 44,9 g
27.  $K_p = \frac{p_A^0 \alpha^2}{p^\ominus (1 - \alpha)}$
28. a)  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 50,0 \text{ kPa}$   
b) 9,39 g  $\text{NaHCO}_3$ ; 1,60 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
c)  $4,70 \text{ dm}^3$
29. 1,81; 0,179 mol  $\text{PCl}_3$ ; 0,102 mol  $\text{Cl}_2$
30. 0,91 mol
31. 0,782 g



# Rozdział 7

## Równowagi w wodnych roztworach elektrolitów

*Aleksandra Wiśniewska*

### Spis treści

---

<b>7.1</b>	<b>Elektrolity</b>	<b>218</b>
7.1.1	Elektrolity słabe, prawo rozcieńczeń Ostwalda	218
7.1.2	Elektrolity mocne	219
<b>7.2</b>	<b>Iloczyn jonowy wody, pH</b>	<b>220</b>
7.2.1	Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad	221
7.2.2	Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i zasad	224
7.2.3	Obliczanie pH roztworów kwasów wieloprotonowych	227
<b>7.3</b>	<b>Bufory</b>	<b>230</b>
<b>7.4</b>	<b>Hydroliza soli</b>	<b>232</b>
7.4.1	Sole mocnych kwasów i słabych zasad	233
7.4.2	Sole słabych kwasów i mocnych zasad	234
7.4.3	Sole słabych kwasów i słabych zasad	236
7.4.4	Wodorosole	237
<b>7.5</b>	<b>Zadania</b>	<b>240</b>
<b>7.6</b>	<b>Odpowiedzi</b>	<b>245</b>

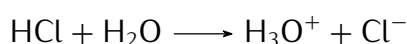
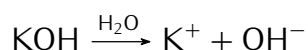
---

## 7.1 Elektrolity

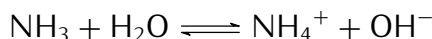
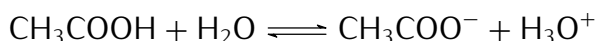
Elektrolity to związki o budowie cząsteczkowej lub jonowej, które w wodzie (lub innym rozpuszczalniku) rozpadają się swobodnie na jony, dzięki czemu takie roztwory mogą przewodzić prąd elektryczny.

Elektrolity dzielimy na:

- **elektrolity mocne**, czyli takie, które w roztworach są całkowicie zdysocjowane na jony. Należą do nich mocne kwasy ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), mocne zasady ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) oraz sole dobrze rozpuszczalne w wodzie ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).



- **elektrolity słabe**, czyli takie, które w roztworach wodnych nie są całkowicie zdysocjowane, dysocjują odwracalnie (w równaniu zapisuje się strzałkę w obie strony  $\rightleftharpoons$ ), dzięki czemu ustala się stan równowagi, w którym w jednostce czasu tyle samo cząsteczek rozpada się na jony, ile powstaje w wyniku ich łączenia. Do słabych elektrolitów zaliczamy słabe kwasy ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ) i słabe zasady ( $\text{NH}_3$ , hydrazyna  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , większość wodorotlenków metali na +2 i +3 stopniu utleniania).



Stan równowagi roztworu słabego elektrolitu opisuje **stała równowagi dysocjacji**. Dla hipotetycznego elektrolitu  $\text{A}_n\text{B}_m$  wyraża się ona wzorem:

$$\begin{aligned} \text{A}_n\text{B}_m &\rightleftharpoons n \text{A}^{m+} + m \text{B}^{n-} \\ K &= \frac{[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m}{[\text{A}_n\text{B}_m]} \end{aligned} \quad (7.1)$$

We wzorze tym nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie molowe.

Stała równowagi dysocjacji ( $K$ ) jest to więc stosunek iloczynu stężeń molowych jonów podniesiony do odpowiednich potęg będących współczynnikami w równaniu dysocjacji, na które rozpadł się elektrolit do stężenia molowego jego cząsteczek niezdisocjowanych (pozostałych w roztworze po dysocjacji).

### 7.1.1 Elektrolity słabe, prawo rozcieńczeń Ostwalda

Miarą mocy elektrolitu jest wielkość zwana stopniem dysocjacji. Stopień dysocjacji ( $\alpha$ ) jest to stosunek liczby moli cząsteczek zdysocjowanych  $n_z$  do całkowitej (wprowadzonej) liczby moli cząsteczek  $n_c$  danego elektrolitu.

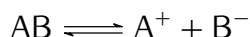
$$\alpha = \frac{n_z}{n_c} \quad (7.2)$$



Z powyższej definicji wynika, że  $0 < \alpha \leq 1$ , lub wyrażając w procentach  $0 < \alpha \leq 100\%$ .

Nie jest to jednak wielkość stała dla danego elektrolitu i zależy od jego stężenia. W miarę rozcieńczania stopień dysocjacji rośnie. Rozważmy to dokładniej:

Dla słabego elektrolitu typu AB, który dysocjuje wg równania:



W stanie równowagi stężenia jonów są równe  $[A^+] = [B^-]$ .

Jeżeli początkowe stężenie elektrolitu wynosi  $c_0$ , a stopień dysocjacji tego elektrolitu  $\alpha$ , to oba stężenia jonów w roztworze będą wynosić:

$$[A^+] = [B^-] = c_0 \alpha \quad (7.3)$$

natomiast stężenie niezdisocjowanych cząsteczek AB (pozostałych w roztworze po dysocjacji):

$$[AB] = c_0 - c_0 \alpha \quad (7.4)$$

Podstawienie tych wyrażeń do wzoru na stałą dysocjacji 7.1 daje:

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

$$K = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7.5)$$

Powyższe równanie 7.5 zwane jest prawem rozcieńczeń Ostwalda (1888 r.) i określa zależność między stopniem dysocjacji ( $\alpha$ ), stałą dysocjacji ( $K$ ), a stężeniem początkowym elektrolitu ( $c_0$ ). W roztworach elektrolitów słabo zdysocjowanych na jony, w których  $\alpha$  jest wielkością bardzo małą można przyjąć, że mianownik  $(1 - \alpha) \approx 1$ . Jeśli spełniony jest poniższy warunek:

$$\alpha \leq 5\% \quad \text{lub} \quad \frac{c_0}{K} > 400$$

to stosowanie poniższego uproszczenia nie wprowadza błędu większego niż 3%:

$$K = c_0 \alpha^2 \quad (7.6)$$

Wynika z tego, że stała kwasowości jest lepszą miarą mocy kwasu niż stopień dysocjacji.

### 7.1.2 Elektrolity mocne

Elektrolity mocne są w roztworze zdysocjowane całkowicie  $\alpha = 1$ , niezależnie od ich stężenia. Badanie przewodnictwa elektrostatycznego stężonych elektrolitów wykazuje jednak, że stężenie jonów wydaje się być mniejsze od przewidywanego, co sugerowałoby, że dysocjacja jest tylko częściowa. Wyjaśnieniem tego jest teoria elektrolitów mocnych opracowana przez Debye'a i Hückla. Według niej elektrolity mocne, nawet w roztworach stężonych są całkowicie zdysocjowane, ale elektrostatyczne oddziaływania między jonami (wzajemne przyciąganie się różnoimiennie naładowanych jonów) prowadzące do powstania par jonowych i większych agregatów sprawia, że

efektywne stężenie elektrolitu jest mniejsze. Takie efektywne stężenie elektrolitu zwane jest aktywnością ( $a$ ).

**Aktywność** ( $a$ ) jonu równa się iloczynowi stężenia jonu ( $c$ ) i jego współczynnika aktywności ( $f$ ) w roztworze:

$$a = fc \quad (7.7)$$

Jednostką aktywności jest  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Należy pamiętać, że aktywność jest równa stężeniu molowemu jedynie w roztworach bardzo rozcieńczonych, w większości przypadków jest mniejsza od stężenia.

**Współczynnik aktywności** ( $f \leq 1$ ) jest bezwymiarową wielkością charakteryzującą stopień „skrępowania” jonów w roztworze. Przybiera tym większe wartości im większe jest rozcieńczenie roztworu, dążąc do jedności. Wartość współczynnika aktywności można obliczyć korzystając z odpowiednich programów i teorii (np. teorii Hückla). Dostępne są również wartości już obliczone i stabelaryzowane.

Współczynnik aktywności zależy od **siły jonowej** ( $I$ ) roztworu, która jest umowną miarą oddziaływań elektrostatycznych w roztworze:

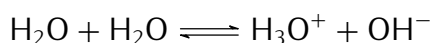
$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (7.8)$$

gdzie:  $c_i$  – stężenie molowe  $i$ -tego jonu,  $z_i$  – ładunek jonu  $i$

W ramach niniejszego opracowania będziemy zakładać, że  $a = c$ , lub że współczynniki aktywności zostały uwzględnione w wartości stałych równowagi.

## 7.2 Iloczyn jonowy wody, pH

Woda jest elektrolitem słabym wykazującym bardzo niskie przewodnictwo elektryczne. Ulega autodysocjacji zgodnie z równaniem:



W związku z tym stała dysocjacji wody jest równa:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (7.9)$$

W temperaturze  $T = 22^\circ\text{C}$  stała dysocjacji wody wynosi  $K = 3,25 \cdot 10^{-18}$ . Dowiedziono, że na 554 miliony cząsteczek wody powstaje tylko jedna para jonów oksoniowych  $\text{H}_3\text{O}^+$  i wodorotlenowych  $\text{OH}^-$ . Przy tak znikomym stopniu dysocjacji można przyjąć, że stężenie niezdyso-cjowanych cząsteczek wody w wodzie i rozcieńczonych roztworach wodnych jest stałe i wynosi (gęstość wody to  $d = 1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ , a masa molowa to  $M = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ):

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{d}{M} = \frac{1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Stąd możemy wyprowadzić wyrażenie na **iloczyn jonowy wody** ( $K_w$ ). Pokazuje on, że iloczyn stężeń jonów  $[H_3O^+]$  i  $[OH^-]$  w danej temperaturze jest wielkością stałą:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = K \cdot [H_2O]^2 = 3,25 \cdot 10^{-18} \cdot 55,5^2 = 10^{-14} \quad (7.10)$$

W celu określenia kwasowości (zasadowości) roztworu, posługiwanie się tak niewielkimi stężeniami jonów oksoniowych  $[H_3O^+]$  lub wodorotlenowych  $[OH^-]$  jest niewygodne. Dlatego też Sørensen wprowadził pojęcie pH, zdefiniowane jako ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych (dziś częściej zapisywanych w formie jonów oksoniowych  $H_3O^+$ ):

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (7.11)$$

Należy pamiętać, że wyrażenie to jest prawdziwe tylko w przypadku roztworów silnie rozcieńczonych. Przy wyższych wartościach siły jonowej należy do wzoru podstawić aktywność:

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log(f \cdot [H_3O^+])$$

Analogicznie, dla jonów wodorotlenowych można wprowadzić uproszczone **pojęcie pOH**:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (7.12)$$

Uwzględniając powyższe zależności, wyrażenie na wykładnik iloczynu jonowego wody można zapisać:

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (7.13)$$

Dla tak określonych warunków:

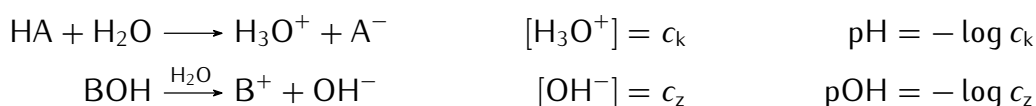
- przy  $pH = 7$  roztwór ma odczyn obojętny
- przy  $pH < 7$  roztwór ma odczyn kwasowy
- przy  $pH > 7$  roztwór ma odczyn zasadowy

Litera „p” jest skrótem od słowa potęga (ang. *power*). Zauważmy, że:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (7.14)$$

### 7.2.1 Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad

Mocne kwasy i zasady to takie, które w roztworach wodnych są całkowicie zdysocjowane na jony, zatem jeśli jako  $c_k$  i  $c_z$  oznaczyć wyjściowe stężenia odpowiednio jednoprotowego kwasu i zasady jednowodorotlenowej, to:



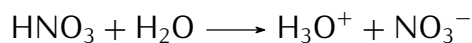
Ponadto korzystając z zależności  $pH + pOH = 14$  można również obliczyć, że:

$$pH = 14 - pOH$$

**Przykład 7.1: Obliczanie pH roztworu mocnego kwasu jednoprotowego.**

Oblicz pH roztworu  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Kwas azotowy(v) jest mocnym elektrolitem i dysocjuje całkowicie wg równania:



W związku z tym:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = c_k = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

stąd

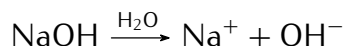
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c_k = -\log 0,100 = 1,00$$

**Odpowiedź:** pH roztworu  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 1,00.

**Przykład 7.2: Obliczanie pH roztworu mocnej zasady jednowodorotlenowej.**

Oblicz pH oraz stężenie jonów oksoniowych w roztworze  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Wodorotlenek sodu jest mocnym elektrolitem zdysocjowanym całkowicie w roztworze wodnym:



W związku z tym stężenie jonów  $\text{OH}^-$  wynosi:

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] = c_z = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

stąd:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log c_z = -\log 0,100 = 1,00$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,00 = 13,00$$

Aby obliczyć stężenie jonów oksoniowych należy skorzystać ze wzoru 7.14:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,00 \cdot 10^{-13}$$

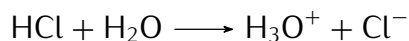
**Odpowiedź:** pH roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 13,00, natomiast stężenie jonów oksoniowych wynosi  $1,00 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

W przypadku mocno rozcieńczonych roztworów mocnych kwasów i zasad, dla których  $c \leq 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  w obliczeniach pH należy uwzględnić wpływ dysocjacji cząsteczek wody.

**Przykład 7.3: Obliczanie pH silnie rozcieńczonego roztworu mocnego kwasu jednoprotowego.**

Oblicz pH dla roztworu kwasu solnego o stężeniu  $1,00 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Kwas solny to mocny elektrolit i dysocjuje całkowicie wg równania:

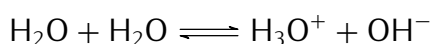
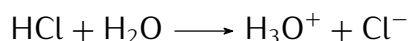


Wykorzystując dotychczas opisane metody obliczeniowe uzyskalibyśmy wynik:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = c_k = 1,00 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c_k = -\log 1,00 \cdot 10^{-8} = 8,00$$

co wskazywałoby na to, że **roztwór mocnego kwasu ma odczyn zasadowy, co oczywiście jest nieprawdą!** Dlatego w przypadku bardzo rozcieńczonych mocnych elektrolitów należy uwzględnić autodysocjację wody. Są więc dwa źródła jonów oksoniowych:



Całkowite stężenie jonów oksoniowych  $[\text{H}_3\text{O}^+]_c$  w roztworze rozcieńczonego kwasu będzie równe sumie stężenia jonów oksoniowych pochodzących z dysocjacji kwasu  $[\text{H}_3\text{O}^+]_k$  oraz z autodysocjacji wody  $[\text{H}_3\text{O}^+]_w$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c = [\text{H}_3\text{O}^+]_w + [\text{H}_3\text{O}^+]_k \quad (7.15)$$

Stężenie jonów oksoniowych pochodzących z dysocjacji kwasu jest równe stężeniu tego kwasu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_k = c_k \quad (7.16)$$

natomiast stężenie jonów oksoniowych pochodzących z autodysocjacji wody jest równe stężeniu jonów wodorotlenowych (pochodzących wyłącznie z autodysocjacji):

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_w = [\text{OH}^-] \quad (7.17)$$

Z definicji iloczynu jonowego wody wiemy, że:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]_c [\text{OH}^-] \quad (7.18)$$

Podstawiając 7.17 do 7.18 i przekształcając dostajemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_w = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c} \quad (7.19)$$

Wstawiając 7.16 i 7.19 do 7.15 dostajemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c} + c_k \quad (7.20)$$

Przekształcając powyższy wzór otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c^2 - c_k [\text{H}_3\text{O}^+]_c - K_w = 0 \quad (7.21)$$

Oznaczając jako  $x \leftarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_c$  oraz podstawiając dane liczbowe otrzymujemy równanie:

$$x^2 - 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

Obliczamy wyróżnik równania kwadratowego:

$$\Delta = b^2 - 4ac = (-10^{-8})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-10^{-14}) = 4,01 \cdot 10^{-14} \quad \sqrt{\Delta} = 2,00 \cdot 10^{-7}$$

i następnie rozwiązania:

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = -9,51 \cdot 10^{-8} \quad x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = 1,05 \cdot 10^{-7}$$

Wybieramy wynik dodatni, zatem:

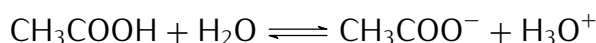
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_c = -\log x = -\log(1,05 \cdot 10^{-7}) = 6,98$$

**Odpowiedź:** pH kwasu solnego o stężeniu  $10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 6,98.

## 7.2.2 Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i zasad

W przeciwieństwie do mocnych elektrolitów, słabe kwasy i zasady

nie są w roztworze wodnym zdysocjowane całkowicie, dlatego też stężenie jonów oksoniowych nie będzie równe początkowemu stężeniu kwasu. W pewnym momencie ustala się równowaga w roztworze pomiędzy jonami, a niezdisocjowanymi cząsteczkami kwasu, np.:



Aby obliczyć pH roztworu takiego kwasu, musimy znać stężenie jonów oksoniowych w roztworze w stanie równowagi. Dlatego w tym przypadku korzystamy z wyrażenia na stałą równowagi:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (7.22)$$

Jeśli do roztworu nie wprowadzono dodatkowych źródeł jonów octanowych lub oksoniowych, to w stanie równowagi:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7.23)$$

natomiast stężenie cząsteczkowego kwasu jest równe różnicy pomiędzy stężeniem początkowym kwasu, a tym co zdysocjowało:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_k - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7.24)$$

Sytuacja ta opisana jest wspomnianym wzorem Ostwalda 7.5, my jednak nie będziemy liczyć stopnia dysocjacji  $\alpha$ .

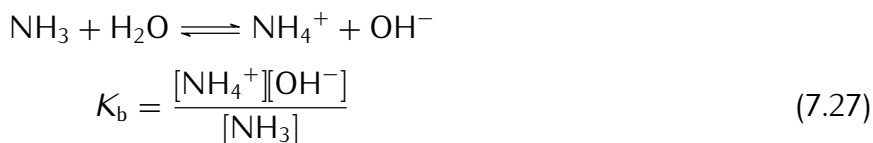
Podstawiając 7.23 i 7.24 do 7.22 mamy:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_k - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.25)$$

Dla  $\alpha \leq 5\%$ , czyli  $\frac{c}{K} > 400$  równanie to można uprościć do postaci:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_k} \quad (7.26)$$

Analogiczne rozważania mogą być przeprowadzone dla roztworów słabych zasad, np.:



Jeśli do roztworu nie wprowadzono dodatkowych źródeł jonów amonowych lub wodorotlenowych, to w stanie równowagi:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{oraz} \quad [\text{NH}_3] = c_z - [\text{OH}^-] \quad (7.28)$$

Zatem:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_z - [\text{OH}^-]} \quad (7.29)$$

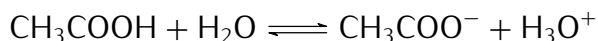
Dla  $\alpha \leq 5\%$ , czyli  $\frac{c}{K} > 400$  równanie to można uprościć do postaci:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_z} \quad (7.30)$$

#### Przykład 7.4: Obliczanie pH roztworu słabego kwasu.

Oblicz pH roztworu kwasu octowego o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Słaby kwas octowy dysocjuje wg równania:



Wyrażenie na stałą dysocjacji przyjmuje postać:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Wartość  $pK_a$  dla  $\text{CH}_3\text{COOH}$  odczytujemy z Tab. A.1 i obliczamy wartość stałej równowagi:

$$K_a = 10^{-4,757} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Ponieważ  $\frac{c}{K} = \frac{0,100}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5714 > 400$ , to korzystamy ze wzoru 7.26:

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

Po przekształceniu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_k} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,100} = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

Stąd pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,32 \cdot 10^{-3}) = 2,88$$

**Odpowiedź:** pH roztworu kwasu octowego o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 2,88.

**Przykład 7.5: Obliczanie pH dla rozcieńczonego roztworu słabego kwasu.**

$100 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu mrówkowego o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  rozcieńczono 10-krotnie. Oblicz jak zmieni się pH roztworu.

**Rozwiązanie:** Analogicznie jak w przykładzie wartość  $\text{p}K_a$  dla  $\text{HCOOH}$  odczytujemy z Tab. A.1 i obliczamy wartość stałej równowagi:

$$K_a = 10^{-3,745} = 1,80 \cdot 10^{-4}$$

Ponieważ przed rozcieńczeniem  $\frac{c}{K} = \frac{0,1}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 555,5 > 400$ , to korzystamy ze wzoru 7.26:

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

Po przekształceniu obliczamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_k} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 4,24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4,24 \cdot 10^{-3}) = 2,37$$

W kolejnym kroku obliczamy stężenie roztworu kwasu po rozcieńczeniu. Objętość roztworu po rozcieńczeniu wynosi  $V_2 = 0,100 \text{ dm}^3 \cdot 10 = 1,00 \text{ dm}^3$ . Korzystamy z zależności:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0,100 \cdot 0,100}{1,00} = 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Sprawdzamy  $\frac{c}{K} = \frac{0,01}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 55,55 < 400$ , w związku z tym nie możemy skorzystać z uproszczonego wzoru 7.26. Korzystamy z zależności 7.25:

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

Przekształcając powyższy wzór otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - c_k K_a = 0$$

Oznaczając jako  $x \leftarrow [\text{H}_3\text{O}^+]$  oraz podstawiając dane liczbowe otrzymujemy równanie:

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-4}x - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$$



Obliczamy wyróżnik równania kwadratowego:

$$\Delta = b^2 - 4ac = (1,8 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1,8 \cdot 10^{-6}) = 7,23 \cdot 10^{-6} \quad \sqrt{\Delta} = 2,69 \cdot 10^{-3}$$

i następnie rozwiązania:

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = -1,55 \cdot 10^{-3} \quad x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = 1,26 \cdot 10^{-3}$$

Wybieramy wynik dodatni, zatem:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x_2 = -\log(1,26 \cdot 10^{-3}) = 2,90$$

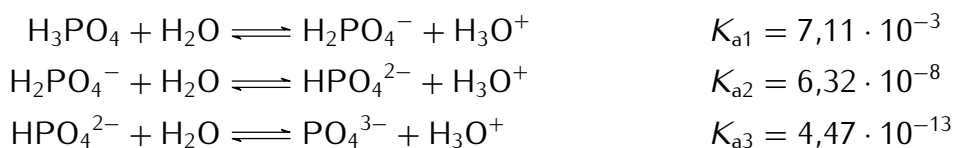
Obliczamy zmianę pH:

$$\Delta\text{pH} = 2,90 - 2,37 = 0,53$$

**Odpowiedź:** pH roztworu po rozcieńczeniu wzrośnie o 0,53.

### 7.2.3 Obliczanie pH roztworów kwasów wieloprotonowych

Wieloprotonowe kwasy i zasady dysocjują w wodzie stopniowo, dlatego też obliczanie pH roztworów tego typu związków jest bardziej skomplikowane. Dla przykładu kwas ortofosforowy(v)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (kwas trójprotonowy) ulega dysocjacji trójstopniowej zgodnie z równaniami:



Dla każdego stopnia dysocjacji możemy podać wyrażenie na stałą:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Sumarycznie stężenie jonów oksoniowych jest więc równe sumie stężeń tych jonów pochodzących z każdego stopnia dysocjacji:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]_3$$

Ponieważ  $K_{a1}$  jest dużo większe od pozostałych stałych dysocjacji ( $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ ), to udział stężenia jonów oksoniowych pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji jest największy. Stężenie jonów oksoniowych pochodzących z drugiego i trzeciego stopnia dysocjacji jest na tyle małe, że można je zaniedbać. Także nie popełnimy dużego błędu przyjmując, że:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_1$$

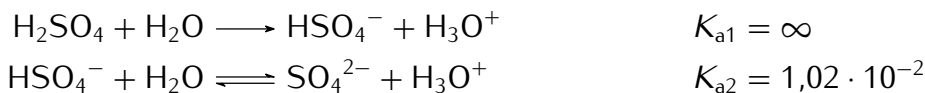
Korzystając z wyrażenia na  $K_{a1}$  po przekształceniach otrzymujemy ponownie wzór 7.25:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_k - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Podobnie jak wcześniej dla  $\alpha \leq 5\%$ , czyli  $\frac{c}{K} > 400$  równanie to przyjmuje postać wzoru 7.26:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_k}$$

Trochę inaczej sytuacja wygląda w przypadku kwasu siarkowego(VI). Ulega on dysocjacji dwustopniowej, jednak pierwszy stopień dysocjacji zachodzi praktycznie całkowicie i w tym sensie kwas siarkowy(VI) jest elektrolitem mocnym.



$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]_c}{[HSO_4^-]} \quad (7.31)$$

Stopień dysocjacji jonów  $HSO_4^-$  można porównać z kwasami średniej mocy. W związku z tym chcąc obliczyć pH kwasu siarkowego(VI) należy uwzględnić stężenie jonów oksoniowych pochodzące z obydwu stopni dysocjacji:

$$[H_3O^+]_c = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2 \quad (7.32)$$

przy czym:

$$[H_3O^+]_1 = c_k \quad [H_3O^+]_2 = [SO_4^{2-}] \quad (7.33)$$

Podstawiając 7.33 do 7.32 otrzymujemy:

$$[H_3O^+]_c = c_k + [SO_4^{2-}] \quad (7.34)$$

Stężenie jonów siarczanowych(VI) wynosi zatem:

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+]_c - c_k \quad (7.35)$$

Dodatkowo wiemy, że:

$$[HSO_4^-] = [H_3O^+]_1 - [SO_4^{2-}] \quad (7.36)$$

czyli:

$$[HSO_4^-] = c_k - [SO_4^{2-}] \quad (7.37)$$

Wstawiając równanie 7.35 do 7.37 dostajemy:

$$[HSO_4^-] = c_k - ([H_3O^+]_c - c_k) \quad (7.38)$$

Podstawiając równania 7.35 i 7.38 do wzoru 7.31 na stałą dysocjacji mamy:

$$K_{a2} = \frac{([H_3O^+]_c - c_k)[H_3O^+]_c}{2c_k - [H_3O^+]_c} \quad (7.39)$$

Po przekształceniu otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$[H_3O^+]_c^2 + (K_{a2} - c_k)[H_3O^+]_c - 2c_k K_{a2} = 0 \quad (7.40)$$

**Przykład 7.6: Obliczanie pH roztworu kwasu siarkowego(VI).**

Zmieszano  $100\text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu  $0,200\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  ze  $100\text{ cm}^3$  roztworu tego kwasu o stężeniu  $0,100\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.

**Rozwiązanie:** Na początku należy policzyć stężenie roztworu kwasu siarkowego(VI) po zmieszaniu. W tym celu obliczamy liczbę moli cząsteczek kwasu w każdym z roztworów:

$$n_1 = c_1 V_1 = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02\text{ mol}$$

$$n_2 = c_2 V_2 = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01\text{ mol}$$

Po zmieszaniu:

$$n_k = n_1 + n_2 = 0,02 + 0,01 = 0,03\text{ mol}$$

$$V_k = V_1 + V_2 = 0,1 + 0,1 = 0,2\text{ dm}^3$$

Stężenie nowego roztworu kwasu siarkowego(VI) po zmieszaniu wynosi zatem:

$$c_k = \frac{n_k}{V_k} = \frac{0,03}{0,2} = 0,15\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Korzystając z wcześniejszych rozważań oraz wzoru 7.40 obliczamy stężenie jonów oksoniowych w otrzymanym roztworze:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c^2 + (K_{a2} - c_k)[\text{H}_3\text{O}^+]_c - 2c_k K_{a2} = 0$$

Przy czym stałą równowagi odczytujemy z Tab. A.1:

$$K_{a2} = 10^{-1,990} = 0,0102$$

Oznaczając jako  $x \leftarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_c$  oraz podstawiając dane liczbowe otrzymujemy równanie:

$$x^2 - 0,1398x - 3,06 \cdot 10^{-3} = 0$$

Obliczamy wyróżnik równania kwadratowego:

$$\Delta = b^2 - 4ac = (-0,1398)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-3,06 \cdot 10^{-3}) = 0,03178 \quad \sqrt{\Delta} = 0,1783$$

i następnie rozwiązania:

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = -0,01925 \quad x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = 0,15905$$

Wybieramy wynik dodatni, zatem:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_c = -\log x_2 = -\log(0,15905) = 0,7985$$

**Odpowiedź:** pH roztworu po zmieszaniu wynosi 0,80.

Gdybyśmy w powyższym przykładzie nie uwzględnili drugiego stopnia dysocjacji kwasu siarkowego(VI), to  $[H_3O^+] = c_k = 0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a  $\text{pH} = 0,82$ .

## 7.3 Bufory

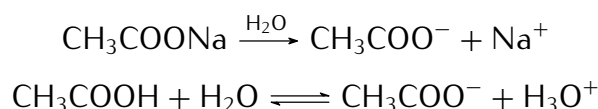
Roztwory buforowe to takie roztwory, które utrzymują pH na stałym poziomie. Dodatek niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady, a także rozcieńczanie nie powodują zmiany pH. Znane są dwa typy buforów:

- **bufor kwasowy** ( $\text{pH} < 7$ ) jest mieszaniną słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady (soli tego kwasu i mocnej zasady), np.:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  (bufor octanowy)
- **bufor zasadowy** ( $\text{pH} > 7$ ) jest mieszaniną słabej zasady i sprzężonego z nią kwasu (jej soli z mocnym kwasem), np.:  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  (bufor amonowy)

Roztwór buforowy może również stanowić mieszanina dwóch soli kwasów wieloprotonowych np.:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  (bufor fosforanowy) lub  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  (bufor węglanowy).

Roztwory buforowe mają szczególne znaczenie w układach biologicznych, gdzie utrzymują np. pH krwi i płynów komórkowych na poziomie 7,4.

Rozważmy bufor octanowy:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ . W takim roztworze następuje dysocjacja jego składników:



Z powyższych równań reakcji dysocjacji można zauważyć, że oba elektrolity dostarczają jonów octanowych  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ale to całkowicie zdysocjowana sól jest ich głównym dostarczycielem, przez co, dzięki efektowi wspólnego jonu, hamuje ona dysocjację słabego kwasu. Stan równowagi w takim układzie opisuje stała dysocjacji słabego kwasu:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (7.41)$$

Całkowite stężenie ( $c$ ) jonów octanowych jest równe sumie stężenia jonów octanowych pochodzących z dysocjacji kwasu ( $k$ ) oraz soli ( $s$ ):

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_c = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_k + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_s \quad (7.42)$$

Z racji tego, że sól jest zdysocjowana całkowicie:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_s = c_s \quad (7.43)$$

Stężenie jonów octanowych w takim roztworze jest duże, więc równowaga zostaje przesunięta, a kwas dysocjuje w bardzo niewielkim stopniu:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{kw} \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]_s \quad (7.44)$$

W związku z tym, nie popełniając dużego błędu, można założyć, że:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_c \approx c_s \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c_k \quad (7.45)$$

Wstawiając zależności 7.45 do 7.41 mamy:

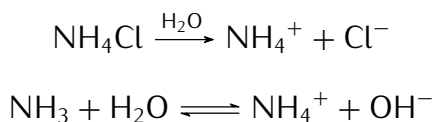
$$K_a = \frac{c_s[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_k} \quad (7.46)$$

Przekształcając otrzymany wzór można obliczyć stężenie jonów oksoniowych w roztworze, a następnie pH.

#### Przykład 7.7: Obliczanie pH buforu amonowego.

Oblicz pH roztworu buforowego zawierającego  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  oraz  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{NH}_3$ .

**Rozwiązanie:** Dla powyższego buforu amonowego, analogicznie jak dla buforu octanowego, w roztworze mamy dysocjację jego składników:



Wyrażenie na stałą dysocjacji ma postać:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (7.47)$$

Obecność soli całkowicie zdysocjowanej prowadzi do uproszczeń:

$$[\text{NH}_4^+]_c \approx c_s \quad [\text{NH}_3] \approx c_z \quad (7.48)$$

Podstawiając 7.48 do 7.47 mamy:

$$K_b = \frac{c_s[\text{OH}^-]}{c_z} \quad (7.49)$$

Z iloczynu jonowego wody 7.10 wiemy, że:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.50)$$

Kwasem sprzężonym z  $\text{NH}_3$  jest  $\text{NH}_4^+$  i to jego stałą kwasowości użyjemy w tym zadaniu:

$$K_w = K_a K_b \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (7.51)$$

Podstawiając 7.50 i 7.51 do 7.49 mamy:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{c_s \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{c_z} \quad (7.52)$$

Po przekształceniu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_s K_a}{c_z} \quad (7.53)$$

Wartość  $pK_a$  odczytujemy z Tab. A.1 i przeliczamy na  $K_a$

$$K_a = 10^{-9,244} = 5,70 \cdot 10^{-10}$$

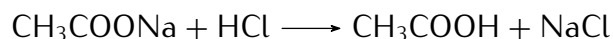
Podstawiamy dane do wzoru 7.53:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,100 \cdot 5,70 \cdot 10^{-10}}{0,200} = 2,85 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

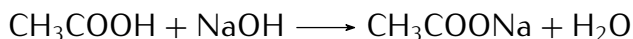
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2,85 \cdot 10^{-10}) = 9,55$$

**Odpowiedź:** pH buforu amonowego wynosi 9,55.

Jeżeli do roztworu buforowego wprowadzimy mocny kwas lub zasadę, to będą one reagować z odpowiednim jego składnikiem. I tak np. dodanie do buforu octanowego niewielkich ilości mocnego kwasu solnego powoduje, że przereaguje on z solą dając słaby kwas:



natomiast mocna zasada NaOH z kwasem dając słabą zasadę (jon octanowy):



Wówczas w roztworze buforowym następuje zmiana wartości stężeń poszczególnych składników, jednak nie wywołuje to znacznych zmian pH. Jeżeli jednak stężenie dodanego kwasu lub zasady przekroczy stężenie składników roztworu buforowego, wówczas pH takiego buforu zmienia się znacząco. Każdy bufor charakteryzuje tzw. **pojemność buforowa**, która wskazuje ile kwasu i zasady można dodać do buforu zanim przestanie on być odporny na zmianę pH. Bufor o dużej pojemności zachowuje swoje właściwości po dodaniu większej ilości kwasu lub zasady niż bufor o małej pojemności.

## 7.4 Hydroliza soli

Sole po rozpuszczeniu w wodzie dysocjują na jony, a następnie jony soli reagują z wodą, czyli ulegają hydrolizie. Możemy wyróżnić cztery typy soli, które są pochodnymi:

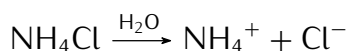
1. Mocnych kwasów i mocnych zasad, np. NaCl
2. Słabych kwasów i mocnych zasad, np.  $\text{CH}_3\text{COONa}$
3. Mocnych kwasów i słabych zasad, np.  $\text{NH}_4\text{Cl}$
4. Słabych kwasów i słabych zasad, np.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Hydroliza daje zauważalne skutki, gdy jest to reakcja jonów słabych elektrolitów z wodą w wyniku czego powstają słabo zdysocjowane kwasy lub zasady. W związku z tym tylko sole grup 2-4 będą ulegały reakcjom hydrolizy. Zgodnie z teorią Brønsteda, aniony pochodzące od słabych kwasów są zasadami sprzężonymi z tymi kwasami. Podobnie kationy pochodzące od słabych zasad są sprzężonymi z nimi kwasami. Wprowadzenie do roztworów wodnych kationowych kwasów lub anionowych zasad powoduje ich protolityczną reakcję z wodą zwaną właśnie hydrolizą. Ułamek wskazujący jaka część kationów lub anionów uległa hydrolizie zwany jest **stopniem hydrolizy** i oznaczany symbolem  $\beta$ .

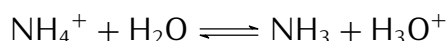
Prześledźmy jak należy obliczać pH roztworów soli, które ulegają hydrolizie.

### 7.4.1 Sole mocnych kwasów i słabych zasad

Przykładem tego typu soli jest chlorek amonu. Jest to mocny elektrolit, który w roztworze wodnym jest całkowicie zdysocjowany:



Kation amonowy reaguje dalej z wodą:



Reakcja ta jest odwracalna, dlatego po ustaleniu się stanu równowagi można napisać wzór na stałą:

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (7.54)$$

Ponieważ w roztworze wodnym stężenie wody jest praktycznie stałe, to iloczyn  $K[\text{H}_2\text{O}]$  też będzie stały i nosi on nazwę **stałej hydrolizy**  $K_h$ :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (7.55)$$

Z równania hydrolizy wynika, że  $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , natomiast zakładając całkowitą dysocjację soli oraz wiedząc, że tylko niewielka część jonów amonowych ulega reakcji hydrolizy, można przyjąć, że stężenie  $[\text{NH}_4^+]$  w roztworze jest w przybliżeniu równe całkowitemu stężeniu soli  $[\text{NH}_4^+] \approx c_s$ .

Wygodniej jest w obliczeniach posługiwać się stałą dysocjacji zasadowej amoniaku, dlatego należy odpowiednio przekształcić wzór, a mianowicie:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (7.56)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (7.57)$$

Więc:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h \quad (7.58)$$

Podstawiając 7.58 do 7.55 otrzymujemy:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_s} \quad (7.59)$$

Wiemy, że  $K_w K_b = K_a^*$ . Stosujemy \*, aby odróżnić stałą dysocjacji zasady od stałej sprzężonego z nią kwasu. Podstawiając to do 7.59 otrzymujemy:

$$K_a^* = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_s} \quad (7.60)$$

stąd:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a^* c_s} \quad (7.61)$$

Oznacza to, że jon  $\text{NH}_4^+$  możemy traktować tak jak słaby kwas.

#### Przykład 7.8: Obliczanie pH roztworu soli słabej zasady i mocnego kwasu.

Oblicz pH, stężenie amoniaku oraz stopień hydrolizy dla roztworu chlorku amonu o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Korzystając z powyższych rozważań oraz wzoru 7.61 obliczamy stężenie jonów oksoniowych w roztworze. Wartość  $pK_a^*$  odczytujemy z Tab. A.1 i przeliczamy na  $K_a^*$ :

$$K_a^* = 10^{-9,244} = 5,70 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a^* c_s} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,15} = 9,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(9,25 \cdot 10^{-6}) = 5,034$$

Z wyrażenia 7.55 na stałą hydrolizy wynika, że:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

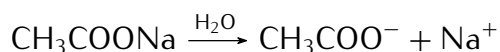
Z definicji stopnia hydrolizy wynika, że:

$$\beta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_s} = \frac{9,25 \cdot 10^{-6}}{0,15} = 6,17 \cdot 10^{-5}$$

**Odpowiedź:** pH roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 5,03, stężenie amoniaku w tym roztworze jest równe  $9,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , natomiast stopień hydrolizy wynosi  $6,17 \cdot 10^{-5}$ .

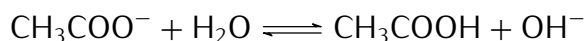
## 7.4.2 Sole słabych kwasów i mocnych zasad

Przykładem tego typu soli jest octan sodu. Jest to mocny elektrolit, który w roztworze wodnym jest całkowicie zdysocjowany:





Anion octanowy reaguje dalej z wodą:



Stąd stała hydrolizy:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (7.62)$$

Analogicznie jak wyżej:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c_s \quad (7.63)$$

Uwzględniając stałą dysocjacji kwasu mamy:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (7.64)$$

Podstawiając 7.64 do równania 7.62 na stałą hydrolizy:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_s} \quad (7.65)$$

Z iloczynu jonowego wody 7.10 mamy:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.66)$$

Wstawiamy 7.73 do wzoru 7.72:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 c_s} \quad (7.67)$$

Po przekształceniu wzoru 7.74 otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c_s}} \quad (7.68)$$

#### Przykład 7.9: Obliczanie pH roztworu soli słabego kwasu i mocnej zasady.

Oblicz pH, stężenie kwasu octowego oraz stopień hydrolizy dla roztworu octanu sodu o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Korzystając z powyższych rozważań oraz wzoru 7.75 obliczamy stężenie jonów oksoniowych w roztworze. Wartość  $\text{p}K_a$  odczytujemy z Tab. A.1 i przeliczamy na  $K_a$ :

$$K_a = 10^{-4,757} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c_s}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{0,05}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,87 \cdot 10^{-9}) = 8,73$$

Na podstawie 7.63 wiemy, że:

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

Korzystając z definicji iloczynu jonowego wody 7.10 wyznaczamy stężenie jonów wodorotlenowych:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,87 \cdot 10^{-9}} = 5,35 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

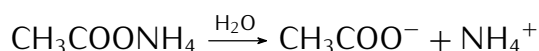
Z definicji stopnia hydrolizy wynika, że:

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{c_s} = \frac{5,35 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 1,07 \cdot 10^{-4}$$

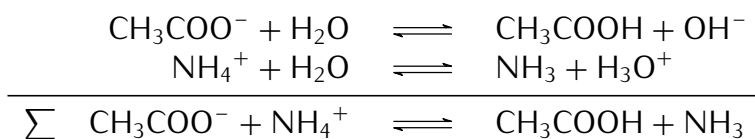
**Odpowiedź:** pH roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu  $50,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 8,73, stężenie kwasu octowego w tym roztworze jest równe  $5,35 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , natomiast stopień hydrolizy wynosi  $1,07 \cdot 10^{-4}$ .

### 7.4.3 Sole słabych kwasów i słabych zasad

Przykładem tego typu soli jest octan amonu. Jest to mocny elektrolit całkowicie zdysocjowany w roztworze wodnym:



Zarówno jony octanowe, jak i amonowe będą dalej ulegały protolitycznej reakcji z wodą:



Stała hydrolizy:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} \quad (7.69)$$

Analogicznie jak wyżej:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] \approx c_s \quad (7.70)$$

Uwzględniając stałą dysocjacji kwasu i zasady mamy:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad (7.71)$$

Podstawiając 7.71 do wzoru 7.69 otrzymujemy:

$$\frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{K_a^*}{K_a} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{c_s^2} \quad (7.72)$$

Przekształcając wzór 7.55 na stałą hydrolizy otrzymujemy zależność:

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_a^* c_s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.73)$$

Podstawiając 7.73 do 7.72 mamy:

$$\frac{K_a^*}{K_a} = \frac{(K_a^*)^2 c_s^2}{c_s^2 [H_3O^+]^2} \quad (7.74)$$

Po przekształceniu dostajemy:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a K_a^*} \quad (7.75)$$

#### Przykład 7.10: Obliczanie pH roztworu soli słabego kwasu i słabej zasady.

Oblicz pH, stężenie kwasu octowego i amoniaku oraz stopień hydrolizy dla roztworu octanu amonu o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Korzystając z powyższych rozważań oraz wzoru 7.75 obliczamy stężenie jonów oksoniowych w roztworze. Wartość  $pK_a$  oraz  $pK_a^*$  odczytujemy z Tab. A.1 i przeliczamy na  $K_a$  oraz  $K_a^*$ :

$$K_a = 10^{-4,757} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a^* = 10^{-9,244} = 5,70 \cdot 10^{-10}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 5,70 \cdot 10^{-10}} = 9,99 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(9,99 \cdot 10^{-8}) = 7,00$$

Na podstawie 7.70 wiemy, że:

$$[CH_3COOH] = [NH_3]$$

Korzystając ze wzoru 7.73 otrzymujemy:

$$[NH_3] = \frac{K_a^* c_s}{[H_3O^+]} = \frac{5,70 \cdot 10^{-10} \cdot 0,100}{9,99 \cdot 10^{-8}} = 5,70 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

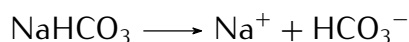
Z definicji stopnia hydrolizy wynika, że:

$$\beta = \frac{[NH_3]}{c_s} = \frac{5,70 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 5,70 \cdot 10^{-3}$$

**Odpowiedź:** pH roztworu  $CH_3COONH_4$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 7,00, stężenia kwasu octowego oraz amoniaku w tym roztworze są równe  $5,70 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , natomiast stopień hydrolizy wynosi  $5,70 \cdot 10^{-3}$ .

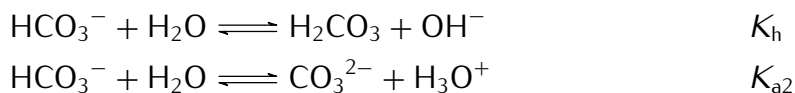
### 7.4.4 Wodorosole

Jednym z przykładów wodorosoli jest wodorowęglan sodu  $NaHCO_3$ , który w roztworze wodnym jest elektrolitem mocnym całkowicie zdysocjowanym:



Anion wodorowęglanowy będzie w roztworze ulegać jednocześnie protolitycznej reakcji z wodą

(hydrolizie) oraz dysocjacji zgodnie z poniższymi równaniami:



Dla każdej z tych reakcji równowagowych można napisać wyrażenie na stałą równowagi:

$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad (7.76)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (7.77)$$

Reakcje dysocjacji i hydrolizy zachodzą w niewielkim stopniu, w związku z tym można przyjąć, że:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx c_s \quad (7.78)$$

Układając uproszczony bilans materiałowy przyjmujemy, że stężenie cząstek, które przyjęły proton ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) jest równe stężeniu cząstek, które oddały proton ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (7.79)$$

Z iloczynu jonowego wody 7.10 mamy:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.80)$$

Do wyrażenia na stałą hydrolizy 7.76 wstawiamy 7.78 i 7.80:

$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]K_w}{c_s[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.81)$$

po czym wyznaczamy  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{c_s[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \quad (7.82)$$

Do wzoru 7.77 podstawiamy 7.78 oraz 7.80 i wyznaczamy  $[\text{CO}_3^{2-}]$ :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}c_s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.83)$$

Podstawiając do bilansu materiałowego 7.79 wzory 7.80, 7.82 i 7.83 otrzymujemy:

$$\frac{c_s[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}c_s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.84)$$

Przekształcamy względem  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$c_s[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1}K_{a2}c_s + K_{a1}K_w \quad (7.85)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2(c_s + K_{a1}) = K_{a1}(K_{a2}c_s + K_w) \quad (7.86)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c_s + K_w)}{c_s + K_{a1}}} \quad (7.87)$$

Stosując dalsze uproszczenia:

$$c_s \gg K_{a1} \quad \text{więc} \quad c_s + K_{a1} \approx c_s \quad (7.88)$$

$$K_{a2}c_s \gg K_w \quad \text{więc} \quad K_{a2}c_s + K_w \approx K_{a2}c_s \quad (7.89)$$

Podstawiając 7.88 i 7.89 do wzoru 7.87 otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_s}{c_s}} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (7.90)$$

Porównując wartości  $K_h$  i  $K_{a2}$  można w bardzo prosty sposób oszacować, czy roztwór wodorosoli będzie kwasowy czy zasadowy. W tym przypadku  $K_h > K_{a2}$ , więc roztwór będzie zasadowy.

#### Przykład 7.11: Obliczanie pH roztworu wodorosoli.

Oblicz pH, stężenie kwasu węglowego oraz stopień hydrolizy dla roztworu wodorowęglanu sodu o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Korzystając z powyższych rozważań oraz wzoru ?? obliczamy stężenie jonów oksoniowych w roztworze. Wartości  $pK_{a1}$  oraz  $pK_{a2}$  odczytujemy z Tab. A.1 i przeliczamy na  $K_{a1}$  oraz  $K_{a2}$ :

$$K_{a1} = 10^{-6,352} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 10^{-10,329} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}} = 4,57 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4,57 \cdot 10^{-9}) = 8,34$$

Z wzoru 7.82 obliczamy stężenie kwasu węglowego:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{c_s[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{0,1 \cdot 4,57 \cdot 10^{-9}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 1,03 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Z definicji stopnia hydrolizy wynika, że:

$$\beta \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{c_s} = \frac{1,03 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,07 \cdot 10^{-2}$$

**Odpowiedź:** pH roztworu  $\text{NaHCO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 8,34, stężenie kwasu węglowego w tym roztworze jest równe  $1,03 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , natomiast stopień hydrolizy wynosi  $1,07 \cdot 10^{-2}$ .

## 7.5 Zadania

### Elektrolity słabe, prawo rozcieńczeń Ostwalda

1. Oblicz stopień dysocjacji dla roztworów poniższych substancji o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ : a) kwas octowy  $\text{CH}_3\text{COOH}$  b) amoniak  $\text{NH}_3$  c) kwas azotowodorowy  $\text{HN}_3$  d) metyloamina  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .
2. Stopień dysocjacji kwasu azotowego(III) w roztworze o stężeniu  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi 20,0 %. Oblicz stałą dysocjacji.
3. Oblicz stężenie molowe roztworu kwasu octowego, którego stopień dysocjacji wynosi a) 3,0 % b) 30,0 %.
4. Oblicz stężenie molowe wodnego roztworu amoniaku, którego stopień dysocjacji wynosi a) 2,0 % b) 45,0 %
5. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  powstałych w wyniku dysocjacji kwasu benzoowego o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , którego stopień dysocjacji wynosi 40,0 %.
6. Oblicz pH roztworu kwasu chlorowego(I)  $\text{HClO}$ , jeżeli wiadomo, że stopień dysocjacji kwasu w tym roztworze wynosi 4,6 %.
7. Jak zmieni się stopień dysocjacji kwasu octowego, jeżeli do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu tego kwasu o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodamy  $400 \text{ cm}^3$  wody?
8. Zmieszano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i  $200 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz stopień dysocjacji amoniaku w otrzymanym roztworze.
9. Z  $500 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu mrówkowego o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  odparowano  $200 \text{ cm}^3$  wody. Oblicz jak zmieni się stopień dysocjacji kwasu w tym roztworze.
10. Ile razy wzrośnie stopień dysocjacji amoniaku, jeśli roztwór o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  zostanie rozcieńczony pięciokrotnie?
11. Ile  $\text{cm}^3$  wody należy dodać do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu benzoowego, aby jego stopień dysocjacji wzrósł dwukrotnie?

### Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad

12. Oblicz pH i pOH roztworu, w którym stężenie jonów oksoniowych wynosi a)  $2,50 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  b)  $5,00 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  c)  $3,00 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
13. Oblicz pH i pOH roztworu, w którym stężenie jonów wodorotlenowych wynosi a)  $1,50 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  b)  $3,00 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  c)  $2,30 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
14. Oblicz stężenie jonów wodorotlenowych i oksoniowych w roztworze, dla którego: a)  $\text{pH} = 3,20$  b)  $\text{pOH} = 2,60$  c)  $\text{pH} = 8,32$  d)  $\text{pOH} = 13,60$  e)  $\text{pH} = 1,27$ .

15. Oblicz pH następujących roztworów przy założeniu  $\alpha = 1,00$ : a)  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  HCl  
b)  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  HNO<sub>3</sub> c)  $0,0900 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  NaOH d)  $0,00100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  Ca(OH)<sub>2</sub>.
16. Oblicz pH wodnego roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniu  $2,50 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
17. Oblicz pH wodnego roztworu NaOH o stężeniu  $5,00 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
18. Oblicz pH i stężenie jonów oksoniowych w 7,0% wodnym roztworze HNO<sub>3</sub> o gęstości  $1,037 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . W obliczeniach uwzględnij współczynnik aktywności dla jonów oksoniowych  $f = 0,7351$ .
19. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby pH roztworu wynosiło 2,60?
20. Oblicz pOH i stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  w roztworze powstałym po zmieszaniu  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu KNO<sub>3</sub> o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
21. Zmieszano równe objętości roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i roztworu KCl o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH wynikowego roztworu.
22. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu KOH o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  do objętości  $250 \text{ cm}^3$ .
23.  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu 17,05% i gęstości  $1,07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  rozcieńczono wodą do objętości  $1000 \text{ cm}^3$ . Oblicz pH otrzymanego roztworu.
24. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu 5,0% i gęstości  $1,10 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o pH = 12,00?
25. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie  $100 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu 5,0% i gęstości  $1,023 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  z:
- a)  $200 \text{ cm}^3$  wody
  - b)  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu 5,0% i gęstości  $1,054 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
  - c)  $352 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o pH = 13,60
  - d)  $100 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu 10,0% i gęstości  $1,109 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
26. Roztwór kwasu azotowego(v) o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  rozcieńczono pięćset tysięcy razy. Oblicz jak zmieni się pH otrzymanego roztworu.
27. Oblicz pH roztworu zawierającego 7,10 mg HCl w  $2,00 \text{ m}^3$  wody.

## Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i zasad

28. Oblicz stężenie jonów oksoniowych oraz pH następujących roztworów:
- a) roztwór kwasu mrówkowego o stężeniu  $0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - b) roztwór amoniaku o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - c) roztwór kwasu chlorooctowego o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

- d) roztwór metyloaminy o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
29. Oblicz pH 15,0% roztworu kwasu octowego o gęstości  $1,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
  30. Oblicz pH oraz stężenie jonów amonowych 10,0% roztworu amoniaku o gęstości  $0,958 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
  31. pH wodnego roztworu kwasu octowego wynosi 2,10. Oblicz stężenie tego kwasu.
  32. pH wodnego roztworu amoniaku wynosi 11,10. Oblicz stężenie tego roztworu.
  33. Roztwór kwasu benzoowego o  $\text{pH} = 2,65$  rozcieńczono dwukrotnie. Oblicz pH roztworu po rozcieńczeniu.
  34. Ile  $\text{cm}^3$  wody należy dodać do  $10,0 \text{ cm}^3$  15,0% wodnego roztworu amoniaku o gęstości  $0,940 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH} = 11,55$ ?
  35. pH roztworu kwasu octowego wynosi 2,60. Jaką objętość wody należy dodać do  $20,0 \text{ cm}^3$  tego roztworu, aby pH po rozcieńczeniu było równe 3,49?
  36. Zmieszano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o  $\text{pH} = 11,70$  z  $300 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH otrzymanego roztworu.
  37. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie  $400 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
  38. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie  $200 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu  $0,600 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $400 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
  39. Do 16,0 g czystego  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dodano stechiometryczną ilość wodorotlenku sodu. Wydzielony amoniak zaabsorbowano w  $1,50 \text{ dm}^3$  wody, przy czym objętość roztworu nie uległa zmianie. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
  40. Zmieszano  $100 \text{ cm}^3$  kwasu octowego o  $\text{pH} = 2,20$  z  $100 \text{ cm}^3$  roztworu tego samego kwasu o  $\text{pH} = 2,70$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
  41. Do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu cyjanowodorowego  $\text{HCN}$  o stężeniu  $0,00700 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $150 \text{ cm}^3$  wody. Jak zmieniła się wartość pH roztworu?
  42. Oblicz pH roztworu aniliny o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
  43. W  $200 \text{ cm}^3$  wody rozpuszczono 0,340 g gazowego amoniaku. Jakie jest pH otrzymanego roztworu?
  44. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości roztworu kwasu benzoowego o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i roztworu kwasu mrówkowego o stężeniu  $0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
  45. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{NH}_4^+$  oraz pH roztworu zawierającego w  $1,00 \text{ dm}^3$  0,200 mol amoniaku i 0,100 mol dimetyloaminy.
  46. Zmieszano  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOH}$  o nieznanym stężeniu. pH roztworu po zmieszaniu wynosiło 2,24. Oblicz początkowe stężenie roztworu kwasu mrówkowego.



**Obliczanie pH roztworów kwasów wieloprotonowych**

47. Oblicz pH roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
48.  $20,0 \text{ cm}^3$  80,0 % roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $1,84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  rozcieńczono do objętości  $800 \text{ cm}^3$ . Oblicz pH otrzymanego roztworu.
49. Oblicz pH roztworu zawierającego 2,45 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w  $200 \text{ cm}^3$  roztworu.
50. Oblicz pH roztworu kwasu siarkowodorowego o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
51. Oblicz pH roztworu kwasu węglowego o stężeniu  $0,0125 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
52. Oblicz pH roztworu kwasu ortofosforowego(V) o stężeniu  $0,0800 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
53. Stężenie jonów wodoroszczawianowych  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  w roztworze kwasu szczawiowego wynosi  $5,00 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH oraz stężenie tego kwasu.

**Bufory**

54. Oblicz pH oraz stopień dysocjacji kwasu w roztworze otrzymanym przez zmieszanie  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOK}$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
55. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości roztworu amoniaku o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz azotanu(V) amonu o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
56.  $5,00 \text{ cm}^3$  25,0 % roztworu amoniaku o gęstości  $0,907 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  oraz 8,10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wprowadzono do wody uzyskując  $100 \text{ cm}^3$  roztworu. Oblicz pH roztworu oraz stopień dysocjacji amoniaku.
57. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać roztwór  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z roztworem  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH} = 4,50$ ?
58. Ile  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  należy dodać do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOK}$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH} = 3,00$ ?
59. Ile gramów  $\text{NH}_4\text{Cl}$  należy dodać do  $500 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby pH zmniejszyło się o jednostkę? W obliczeniach pominąć zmianę objętości roztworu.
60. Ile  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  należy dodać do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu benzoowego o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór buforowy o  $\text{pH} = 5,00$ ?
61. Ile gramów stałego  $\text{KOH}$  należy dodać do  $800 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór buforowy o  $\text{pH} = 3,60$ ?
62. Zmieszano  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $30,0 \text{ cm}^3$  roztworu siarczanu(VI) amonu o stężeniu  $0,800 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
63. Ile gramów siarczanu(VI) amonu należy dodać do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,250 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby pH otrzymanego roztworu wynosiło 9,60? Zmianę objętości zaniedbać.

64. W roztworze buforowym o objętości  $1,00 \text{ dm}^3$  stężenie kwasu mrówkowego równe jest  $0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a stężenie mrówczanu sodu wynosi  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz jak zmieni się pH roztworu po dodaniu: a)  $10,0 \text{ mmol HNO}_3$  b)  $20,0 \text{ mmol KOH}$ . Przyjmij, że objętość roztworu nie uległa zmianie.
65. Zmieszano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu azotowodorowego o  $\text{pH} = 2,70$  z  $200 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $0,0750 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
66. Zmieszano  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i  $130 \text{ cm}^3$  wody. Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
67. Ile  $\text{cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  należy dodać do  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH} = 8,00$ ?
68. Oblicz jak zmieni się pH roztworu buforowego, gdy do  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu zawierającego  $1,00 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$  i  $1,50 \text{ mol CH}_3\text{COOK}$  dodano  $0,100 \text{ mol HCl}$ .
69. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie  $17,0 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$  i  $71,0 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$  w wodzie i rozcieńczeniu do  $1,00 \text{ dm}^3$ .
70. Zmieszano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $100 \text{ cm}^3$  roztworu KOH o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH otrzymanego roztworu.
71. Zmieszano  $300 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{K}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  ze  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $2,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
72. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $\text{NaHCO}_3$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
73. Ile moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  należy dodać do  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu  $\text{NaHCO}_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH} = 11,00$ ? W obliczeniach pominąć zmianę objętości roztworu.
74. Zmieszano  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOH}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $30,0 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.

## Hydroliza soli

75. Które z wymienionych soli ulegają hydrolizie? Napisz reakcje hydrolizy. Podaj odczyn roztworu: a)  $\text{K}_2\text{S}$  b)  $\text{NaNO}_3$  c)  $\text{CuCl}_2$  d)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  f)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  g)  $\text{FeCl}_2$  h)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i)  $\text{KCl}$  j)  $\text{AgNO}_3$  k)  $\text{BeCl}_2$ .
76. Oblicz pH, stopień hydrolizy oraz stężenie amoniaku dla roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
77. Oblicz pH, stopień hydrolizy oraz stężenie kwasu mrówkowego dla roztworu  $\text{HCOONa}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
78. Oblicz pH oraz stopień hydrolizy dla roztworu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
79. Oblicz pH roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

80. pH roztworu  $\text{CH}_3\text{COOK}$  wynosi 9,20. Oblicz stężenie oraz stopień hydrolizy soli.
81. Porównaj pH roztworów soli amoniowych o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ .
82. Oblicz jak zmieni się pH, jeżeli  $200 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o stężeniu  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  rozcieńczono do  $500 \text{ cm}^3$ .
83. Zmieszano  $300 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o stężeniu  $0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $200 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $0,600 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz pH i stężenie amoniaku w otrzymanym roztworze.
84. Zmieszano  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCOOH}$  o  $\text{pH} = 2,70$  z  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o  $\text{pH} = 12,38$ . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
85. Zmieszano  $30,0 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i dopełniono wodą do  $100 \text{ cm}^3$ . Oblicz pH otrzymanego roztworu.
86. Oblicz pH i stopień hydrolizy dla roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o stężeniu  $0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
87. Oblicz pH i stopień hydrolizy dla roztworu  $\text{KHCO}_3$  o stężeniu  $0,350 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
88. Do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano:
- $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KNO}_3$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- Oblicz pH otrzymanych roztworów.
89. Do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano:
- $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KNO}_3$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- Oblicz pH otrzymanych roztworów.

## 7.6 Odpowiedzi

Wartości pH i pOH zostały zaokrąglone do dwóch miejsc dziesiętnych.

- 0,042
  - 0,042
  - 0,044
  - 0,188
- $4,40 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - $4,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $1,00 \cdot 10^{-3}$
- $0,080 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $1,94 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
  - $1,36 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- 6,05

7.  $\alpha_2 = 2\alpha_1$
8. 0,037
9. zmaleje o 0,028
10. 2,3 razy
11.  $300 \text{ cm}^3$
12. a)  $\text{pH} = 4,60$ ;  $\text{pOH} = 9,40$   
b)  $\text{pH} = 9,30$ ;  $\text{pOH} = 4,70$   
c)  $\text{pH} = 1,52$ ;  $\text{pOH} = 12,48$
13. a)  $\text{pH} = 9,18$ ;  $\text{pOH} = 4,82$   
b)  $\text{pH} = 2,50$ ;  $\text{pOH} = 11,50$   
c)  $\text{pH} = 12,36$ ;  $\text{pOH} = 1,64$
14. a)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,30 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 1,59 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   
b)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,98 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 2,50 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   
c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,79 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 2,09 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   
d)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,400 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 2,50 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   
e)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,40 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 1,86 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
15. a)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 0,70$   
b)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 1,30$   
c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,11 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 12,95$   
d)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,00 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 11,30$
16. 6,99
17. 7,10
18.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,847 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $\text{pH} = 0,07$
19.  $796 \text{ cm}^3$
20.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $\text{pOH} = 13,00$
21. 1,00
22. 11,90
23. 1,08
24.  $982 \text{ cm}^3$
25. a) 0,33    b) 0,31    c) 7,00    d) 13,84
26. 6,66
27. 6,80
28. a)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 2,65$   
b)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,07 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 10,97$   
c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 1,80$   
d)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,56 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  
 $\text{pH} = 11,81$
29. 2,18
30.  $\text{pH} = 12,00$ ;  $[\text{NH}_4^+] = 9,93 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
31.  $3,61 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
32.  $0,0920 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
33. 2,79
34.  $105 \text{ cm}^3$
35.  $1,13 \text{ dm}^3$
36. 11,48
37. 11,07
38. 2,73
39. 11,27
40. 2,33
41. wzrośnie o 0,09
42. 11,27
43. 11,12
44. 2,06
45.  $\text{pH} = 11,92$ ;  $[\text{NH}_4^+] = 1,87 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

46.  $0,328 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
47. 1,80
48. 0,41
49. 0,87
50. 4,00
51. 4,13
52. 1,69
53.  $\text{pH} = 1,30$ ;  $c = 9,47 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
54.  $\text{pH} = 3,44$ ;  $\alpha = 7,20 \cdot 10^{-3}$
55. 9,54
56.  $\text{pH} = 8,89$ ;  $\alpha = 1,16 \cdot 10^{-5}$
57.  $\frac{v_1}{v_2} = 9,03$
58.  $278 \text{ cm}^3$
59. 0,503 g
60.  $43,0 \text{ cm}^3$
61. 1,25 g
62. 8,56
63.  $\text{pH} = 9,60$ ; 0,726 g
64. a) zmaleje o 0,12  
b) wzrośnie o 0,35
65. 5,12
66. 4,28
67.  $5,71 \text{ cm}^3$
68. zmaleje o 0,07
69. 7,80
70. 7,20
71. 7,50
72. 10,63
73. 0,469 mol
74. 4,11
75. a)  $\text{K}_2\text{S}$  – odczyn zasadowy  
 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$   
b)  $\text{NaNO}_3$  – odczyn obojętny  
brak hydrolizy  
c)  $\text{CuCl}_2$  – odczyn kwasowy  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$   
d)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – odczyn zasadowy, ponieważ  $\text{CO}_3^{2-}$  jest bardzo mocną zasadą Bronsteda, natomiast  $\text{NH}_4^+$  jest bardzo słabym kwasem Bronsteda.  
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$   
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$   
e)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  – odczyn kwasowy  
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$   
f)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – odczyn kwasowy  
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$   
g)  $\text{FeCl}_2$  – odczyn kwasowy  
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$   
h)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – odczyn zasadowy  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$   
i)  $\text{KCl}$  – odczyn obojętny  
brak hydrolizy  
j)  $\text{AgNO}_3$  – odczyn obojętny  
brak hydrolizy  
k)  $\text{BeCl}_2$  – odczyn kwasowy  
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$
76.  $\text{pH} = 5,27$ ;  $[\text{NH}_3] = 5,34 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $\beta = 1,07 \cdot 10^{-4}$
77.  $\text{pH} = 8,37$ ;  $[\text{HCOOH}] = 2,36 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ;  $\beta = 2,36 \cdot 10^{-5}$
78.  $\text{pH} = 7,00$ ;  $\beta = 5,71 \cdot 10^{-3}$
79. 5,23
80.  $\beta = 3,60 \cdot 10^{-5}$ ;  $c = 0,440 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
81.  $5,82 > 5,81 > 5,44$
82. wzrośnie o 0,20

83.  $\text{pH} = 7,00$ ;  $[\text{NH}_3] = 1,37 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

84. 8,06

85. 5,38

86.  $\text{pH} = 11,75$ ;  $\beta = 3,80 \cdot 10^{-2}$

87.  $\text{pH} = 8,34$ ;  $\beta = 6,25 \cdot 10^{-6}$

88. a) 8,88    b) 2,88    c) 4,76

89. a) 5,12    b) 11,12    c) 9,24

# Rozdział 8

## Związki kompleksowe, rozpuszczalność osadów

*Jarosław Chojnacki*

### Spis treści

---

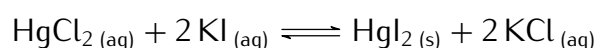
8.1	Roztwory zawierające związki kompleksowe . . . . .	250
8.2	Wzory i nazewnictwo prostych związków kompleksowych . . . . .	252
8.3	Stała trwałości kompleksu . . . . .	253
8.4	Równowagi w układach zawierających związki trudnorozpuszczalne . . . . .	257
8.4.1	Zależność między rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności . . . . .	259
8.4.2	Kryterium nasycenia roztworu elektrolitu . . . . .	260
8.4.3	Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność elektrolitów . . . . .	263
8.4.4	Efekt wspólnego jonu . . . . .	263
8.4.5	Wytrącanie z mieszaniny, strącanie frakcyjne . . . . .	265
8.4.6	Wpływ pH na rozpuszczalność osadów elektrolitów . . . . .	266
8.4.7	Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów . . . . .	275
8.4.8	Rozwiązywanie zagadnień prowadzących do równań wyższego rzędu . . .	278
8.5	Zadania . . . . .	281
8.6	Odpowiedzi . . . . .	286

---

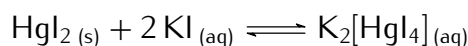
## 8.1 Roztwory zawierające związki kompleksowe

W praktyce chemicznej oprócz kwasów, zasad i soli prostych często mamy do czynienia ze związkami złożonymi, tzw. związkami kompleksowymi. Związki te są bardzo rozpowszechnione i wiedza na ich temat jest konieczna dla wyjaśnienia wielu zjawisk spotykanych w chemii. Rozważmy prosty przykład.

Laborant do wodnego roztworu chlorku rtęci  $\text{HgCl}_2$  dodaje porcjami roztwór jodku potasu  $\text{KI}$ . Początkowo wytrąca się czerwony osad  $\text{HgI}_2$ . Nie ma w tym nic dziwnego, możemy to wyjaśnić poprzez zachodzenie reakcji podwójnej wymiany:



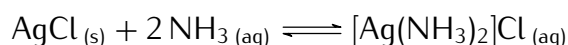
(określenia w nawiasach oznaczają: aq – roztwór wodny, s – stan skupienia stały). W momencie, gdy ilość moli dodanego jodku potasu będzie dwa razy większa niż ilość moli  $\text{HgCl}_2$ , ilość czerwonego osadu osiąga maksimum. Można przypuszczać, że dalsze dodawanie  $\text{KI}$  nic nie zmieni, gdyż cały  $\text{HgCl}_2$  już przereagował. Tymczasem zauważamy, że dalsze porcje roztworu  $\text{KI}$  powodują rozтворzenie czerwonego osadu  $\text{HgI}_2$ . Po dodaniu odpowiednio dużej porcji  $\text{KI}$  cały osad znika i otrzymujemy przezroczysty roztwór. Wyjaśnienie tego zjawiska tkwi w utworzeniu związku kompleksowego. Powstały jodek rtęci(II) po dodaniu dalszych porcji roztworu jodku potasu roztwarza się w nim i tworzy się rozpuszczalny w wodzie tetrajodortęcian(II) potasu,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ :



Jak widać, jest to reakcja syntezy, w której z dwóch soli prostych tworzy się nowe indywiduum chemiczne – związek kompleksowy.

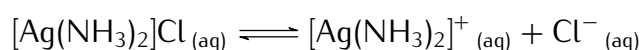
Związkiem kompleksowym nazywamy związek chemiczny, w którym z atomem centralnym (którym jest zwykle jon lub atom metalu) związane są ligandy w liczbie przekraczającej klasyczną wartościowość.

Kolejny przykład dotyczy reakcji soli ze związkiem kowalencyjnym: osad  $\text{AgCl}$  można przeprowadzić do roztworu poprzez reakcję kompleksowania, używając roztworu amoniaku:



Teraz rolę atomu centralnego pełni jon srebra  $\text{Ag}^+$ , a rolę ligandów cząsteczki amoniaku  $\text{NH}_3$ . Ponieważ powstały związek jest jonowy, aniony  $\text{Cl}^-$  traktujemy jako osobne indywidua, powiązane z kationami kompleksowymi  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  jedynie poprzez oddziaływania jonowe.

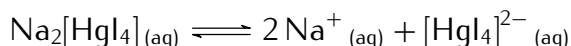
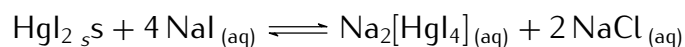
Do ważnych cech związków kompleksowych należy zaliczyć sposób dysocjacji w roztworach wodnych. W wyniku dysocjacji elektrolitycznej sole kompleksowe nie ulegają rozpadowi na jony proste, a więc np.  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  na  $\text{K}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{I}^-$ , lecz głównie na jony kompleksowe, np.:



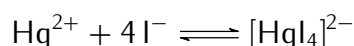


Jony  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  są na tyle trwałe, że w roztworze  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  prostymi metodami nie stwierdzimy obecności prostych jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{I}^-$ .

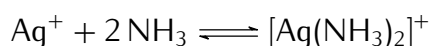
Podobnie jak związek potasu będzie tworzyć się i dysocjować tetrajodortęcian(II) sodu:



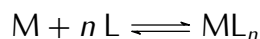
Rodzaj przeciwjonu (tu:  $\text{K}^+$  czy  $\text{Na}^+$ ) ma niewielki wpływ na przebieg reakcji kompleksowania. Jako proces kompleksowania, można więc uważać reakcję przebiegającą między jonami prostymi z utworzeniem jonu kompleksowego:



i założyć, że jony potasu (czy sodu) nie biorą udziału w reakcji. Oczywiście ich obecność w roztworze jest nieunikniona i niezbędna dla zachowania elektrycznej obojętności roztworu jako całości. W przypadku reakcji z amoniakiem istota polega na reakcji jonu  $\text{Ag}^+$  z cząsteczkami liganda  $\text{NH}_3$ :

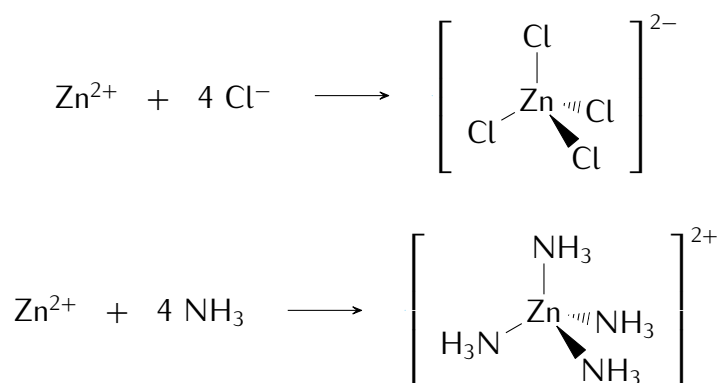


Ogólnie proste reakcje kompleksowania, opuszczając ładunki elektryczne, opiszemy więc równaniem:



gdzie: M – atom lub jon centralny, L – ligand – anion ( $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , itp.) lub cząsteczka obojętna elektrycznie, spolaryzowana, dysponująca wolnymi parami elektronowymi ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ , itp.),  $n$  – liczba ligandów, liczba całkowita rzadko przekraczająca sześć.

Reakcja kompleksowania nie musi zachodzić pomiędzy dwoma solami, często polega na reakcji soli ze związkiem obojętnym elektrycznie (np. woda, amoniak itd). Podobnie nie zawsze też towarzyszy jej roztwarzanie osadu. Zachodzeniu reakcji kompleksowania czasami towarzyszy jedynie zmiana barwy (np. po dodaniu nadmiaru amoniaku do roztworu  $\text{CuSO}_4$ ) albo wręcz żadna zmiana nie jest widoczna gołym okiem (np. po dodaniu nadmiaru amoniaku do roztworu  $\text{ZnSO}_4$ ). Schematycznie reakcje powstawania jonów kompleksowych  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  i  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  podano poniżej.



Trwałość jonów kompleksowych od strony fizycznej można tłumaczyć elektrostatycznym oddziaływaniem typu jon-jon tzn. przyciąganiem przez dodatni jon metalu (kation) ujemnie naładowanych ligandów (anionów), bądź oddziaływaniem typu jon-dipol w przypadku ligandów obojętnych elektrycznie. Ligandy obojętne elektrycznie zorientowane są ujemnym ładunkiem dipola w stronę

(dodatniego) kationu, co umożliwia oddziaływanie pary elektronowej liganda z orbitalami metalu. Oczywiście, wiązania te mają częściowo charakter wiązania kowalencyjnego. Często obserwuje się dodatkowe obniżenie energii (opisywane teorią pola ligandów) wynikające ze zmian gęstości elektronowej w obrębie orbitali d metalu. Znane są też kompleksy zawierające zarówno obojętny atom metalu, jak i obojętny elektrycznie ligand, np.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Trwałość ich wynika z przeniesienia części elektronów z atomu metalu na ligandy, co umożliwia oddziaływania elektrostatyczne analogiczne jak w innych, omówionych powyżej, związkach kompleksowych.

## 8.2 Wzory i nazewnictwo prostych związków kompleksowych

*Andrzej Okuniewski*

Wzór związku lub jonu kompleksowego zwyczajowo ujmuje się w nawias kwadratowy. Wewnątrz nawiasu na początku pisze się symbol atomu centralnego, a następnie wzory ligandów anionowych i na końcu wzory ligandów obojętnych elektrycznie. W każdej z tych grup ligandy wymienia się w kolejności alfabetycznej zgodnie z symbolem atomu donorowego. Wzory ligandów wieloatomowych ujmuje się w nawias okrągły (nawet jeśli taki ligand jest tylko jeden). Jeśli mamy do czynienia z jonem, to za nawiasem kwadratowym w indeksie górnym zapisuje się ładunek. W przypadku skomplikowanych ligandów zamiast wzoru można użyć skrótu. Przykłady:



gdzie en oznacza ligand – etylenodiaminę  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

W nazwach związków i jonów kompleksowych wymieniamy najpierw ligandy w kolejności alfabetycznej (bez podziału na anionowe i obojętne). Nazwy i skróty popularnych ligandów podano w Tab. 8.1. Jeśli liganda danego rodzaju jest w związku więcej niż jeden, to przed jego nazwą podajemy przedrostek zwielokrotniający:

- Dla ligandów prostych: di, tri, tetra, penta, heksa...
- Dla ligandów złożonych: bis, tris, tetrakis, pentakis, heksakis...

Na końcu nazwy podajemy nazwę atomu (jonu) centralnego wraz ze stopniem utlenienia (jeśli pierwiastek może występować na różnych stopniach utlenienia).

- W przypadku kompleksów obojętnych podajemy nazwę atomu centralnego w mianowniku.
- W przypadku kationów kompleksowych nazwę atomu centralnego podajemy w dopełniaczu.
- W przypadku anionów kompleksowych nazwę atomu centralnego podajemy z końcówką -an.

Przytoczone wcześniej związki i jony nazwiemy zatem:

$[\text{Fe}(\text{CO})_6]$	heksakarbonylżelazo(0)
$[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	anion diakwatetrachlorokobaltanowy(III)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	kation tetraakwadiaminachromu(III)
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	kation tris(etylenodiamino)niklu(II)

W analogiczny sposób tworzymy nazwy soli z kompleksowymi jonami:

$K_2[HgI_4]$	tetrajodortęcian(II) potasu
$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	wodorotlenek tetraaminamiedzi(II)
$H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$	kwas diaminatetратиocyjanianochromowy(III)
$[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) heksaaminaniklu(II)

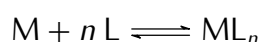
Tab. 8.1: Wybrane ligandy.

Wzór	Skrót	Nazwa
$H_2O$	—	akwa
$CO$	—	karbonyl
$NH_3$	—	amina
$C_6H_5N$	py	pirydyna
$(CH_2NH_2)_2$	en	etylenodiamina
$O^{2-}$	—	okso
$OH^-$	—	hydrokso
$F^-$	—	fluoro
$Cl^-$	—	chloro
$Br^-$	—	bromo
$I^-$	—	jodo
$CN^-$	—	cyjano
$SCN^-$	—	tiocyjano (rodano)
$S_2O_3^{2-}$	—	tiosiarczano
$C_2H_4^{2-}$	ox <sup>2-</sup>	szczawiano
$CH_3COO^-$	AcO <sup>-</sup>	octano
$C_2H_4N_2(CH_2COO)_4^{4-}$	edta <sup>4-</sup>	werseniano

### 8.3 Stała trwałości kompleksu

Przy rozważaniu związków kompleksowych pojawia się cały szereg zagadnień. Czy można przewidzieć, ile ligandów danego rodzaju będzie wiążało się z atomem danego metalu? Czy reakcja tworzenia kompleksu zachodzi do końca, czy też częściowo i otrzymujemy stan równowagi między produktami i substratami? W obecnym opracowaniu zajmiemy się bliżej tylko zagadnieniami związanymi z obliczaniem stężeń poszczególnych jonów i cząsteczek w stanie równowagi. W tym celu należy zdefiniować pojęcie stałej trwałości związku kompleksowego.

Stan równowagi tworzenia związku kompleksowego ilościowo oddaje stała trwałości, która zwyczajowo oznaczana jest grecką literą  $\beta$  (beta). Tak więc dla procesu tworzenia związku o wzorze ogólnym  $ML_n$  (M – metal, L – ligand,  $n$  – liczba ligandów) danej równaniem



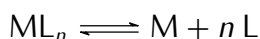
mamy następujący wzór na termodynamiczną stałą równowagi  $\beta^T$ :

$$\beta^T = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} = \frac{[ML_n] f_{ML_n}}{[M][L]^n f_M f_L^n}$$

Wartość tego ilorazu jest stała dla danej temperatury i dla danej reakcji. Dla siły jonowej roztworu  $I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2)$  równej zero i dla bardzo rozcieńczonych roztworów współczynniki aktywności  $f_i$  równają się jeden i wówczas można stałą termodynamiczną  $\beta^T$  zastąpić ilorazem stężeń. Dla nas ważniejszym pojęciem będzie stężeniowa stała trwałości  $\beta$ , która przyjmuje stałą wartość w danej temperaturze pod warunkiem stałości siły jonowej roztworu:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Rozważając proces kompleksowania, dla tej samej równowagi chemicznej zamiast stałą trwałości można posługiwać się **stałą nietrwałości**, która jest odwrotnością stałej trwałości dla tego kompleksu. Ponieważ równanie reakcji dysocjacji ma postać



więc wzór na stałą nietrwałości  $K$  przyjmuje postać:

$$K = \frac{1}{\beta} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

Dodajmy jeszcze, że proces dysocjacji kompleksów zwykle polega na wielostopniowym odszczepianiu kolejnych ligandów, podobnie jak omówiona w rozdziale 7 stopniowa dysocjacja kwasów wieloprotonowych. Przykładowo kompleksowi  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  towarzyszy obecność pewnych ilości  $[Cd(CN)_3]^-$ ,  $Cd(CN)_2$  i  $[Cd(CN)]^+$ . Odwrotnie, obok kompleksu  $[Ag(CN)_2]^-$  w roztworze zawierającym większe stężenia cyjanków występują w pewnych stężeniach również  $[Ag(CN)_3]^{2-}$  i  $[Ag(CN)_4]^{3-}$ . W niniejszym opracowaniu będziemy zakładać, że podana w treści zadania (lub wymieniona w tablicach) równowaga kompleksowania jest najważniejsza i że powstawanie kompleksów o innej liczbie ligandów można pominąć w obliczeniach.

Bilans metalu w roztworze, w którym współistnieją jony metalu oraz kilka kompleksów ( $ML$ ,  $ML_2$ ,  $ML_n$ , itd.) można opisać poniższym równaniem (przyjmując  $\beta_0 = 1$ ):

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots = [M] \sum_i \beta_i [L]^i$$

Praktyczne wykorzystanie powyższego równania prowadzi zwykle do skomplikowanych równań, będących wielomianami stopnia wyższego od trzech i wykracza poza zakres wymagany w podstawowym kursie ćwiczeń rachunkowych z chemii.

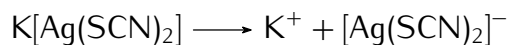
W celu uproszczenia obliczeń w zadaniach nie będziemy uwzględniali wpływu siły jonowej na reakcje równowagi. Z tego względu będziemy używać termodynamicznych stałych równowagi (dla siły jonowej  $I = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ), których wartości zebrane są w tablicach dołączonych do tego skryptu.

Aby rozwiązać problem związany z wyznaczaniem stężeń równowagowych związków najczęściej postępujemy się podobnym schematem postępowania. Należy napisać równanie reakcji kompleksowania. Potem wypisujemy równania bilansu materiałowego z uwzględnieniem przebiegu reakcji. Następnie, po potężeniu równań bilansowego z wyrażeniem na stałą trwałości związku kompleksowego otrzymujemy odpowiednie równanie matematyczne, którego rozwiązanie daje nam poszukiwane stężenia równowagowe. Oczywiście do tego ogólnego schematu należy dodać czasami odpowiednie przeliczenia wynikające z wzajemnego rozcieńczania roztworów, przeliczenia stężeń procentowych na molowe, czy też zamianę jednostek itp.

**Przykład 8.1: Obliczanie stężeń składników kompleksu w roztworze.**

Obliczyć stężenia jonów  $\text{Ag}^+$  oraz  $\text{SCN}^-$  obecne w roztworze  $\text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$  o stężeniu  $0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Związek ulega dysocjacji według równania:



Zakładamy, że ten proces zachodzi całkowicie, czyli stężenie początkowe jonu kompleksowego wynosi  $0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  (tyle samo, co stężenie  $\text{K}^+$ ). Teraz możemy zająć się dalszą dysocjacją  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  na składniki:

	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+$	+	$2 \text{SCN}^-$
Start	0,05		0,0		0,0
Równowaga	$0,05 - x$		$x$		$2x$

Oczywiście współczynniki przy  $x$  wynikają ze współczynników w równaniu chemicznym i są dodatnie dla produktów i ujemne dla substratów. Wstawiamy tak wyznaczone wartości stężeń do wzoru na stałą trwałości kompleksu  $\beta$ . Jej wartość odczytujemy z Tab. A.4:  $\log \beta = 8,93$ , czyli  $\beta = 10^{8,93} = 8,511 \cdot 10^8$ .

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]^2} = \frac{0,05 - x}{x(2x)^2} \approx \frac{0,05}{4x^3}$$

Po prostym przekształceniu mamy:

$$x = \sqrt[3]{\frac{0,05}{4\beta}} = 2,45 \cdot 10^{-4}$$

Otrzymana wartość  $x$  jest mała, co potwierdza słuszność założenia, że  $0,05 - x \approx 0,05$ . Bez tego uproszczenia musielibyśmy rozwiązać równanie, będące wielomianem trzeciego stopnia względem  $x$ .

Zgodnie ze schematem, podanym pod równaniem reakcji, mamy więc:

$$[\text{Ag}^+] = x = 2,45 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad [\text{SCN}^-] = 2x = 4,90 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

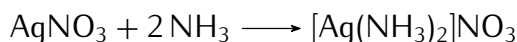
**Odpowiedź:** Stężenie jonów srebra wynosi  $2,45 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a jonów rodankowych  $4,90 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Czasami dla obliczenia stężeń poszczególnych składników należy dokonać bilansu składników z uwzględnieniem reakcji chemicznej.

**Przykład 8.2: Obliczanie stężeń jonów w roztworach związków kompleksowych powstałych poprzez zmieszanie kilku reagentów..**

Obliczyć stężenie molowe jonów  $\text{Ag}^+$  w roztworze otrzymanym poprzez zmieszanie  $20 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i  $80 \text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Z chemicznego punktu widzenia mamy do czynienia z przebiegiem reakcji o równaniu:



Najpierw obliczmy stężenia początkowe reagentów z uwzględnieniem wzajemnego rozcieńczenia:

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \cdot \frac{20}{100} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad c_{\text{NH}_3} = 0,2 \cdot \frac{80}{100} = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Teraz obliczymy przybliżone stężenia, które wynikają z praktycznie całkowitego przebiegu reakcji na prawo, do uzyskania równowagi:

	$\text{AgNO}_3$	+	$2 \text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$
Start	0,02		0,16		0,0
Równowaga	$0,02 - x$ $\sim 0$		$0,16 - 2x$ $0,16 - 0,04$		$x$ $0,02$

Widać, że maksymalny przebieg reakcji jest możliwy dla  $x = 0,02$ . Zwróćmy uwagę na to, że stężenie amoniaku w stanie równowagi jest zmniejszone o tę ilość  $\text{NH}_3$ , która przereagowała dając związek kompleksowy. Stężenie  $\text{Ag}^+$  nie może być dokładnie zerowe, bo stała równowagi  $\beta$  musiałaby mieć nieskończenie dużą wartość. Ponieważ zarówno  $\text{AgNO}_3$ , jak i  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  są całkowicie zdysocjowane na jony, więc  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3}$ .

Jony  $\text{NO}_3^-$  nie odgrywają istotnej roli w tworzeniu kompleksów tym układzie.

Z tablic odczytujemy wartość stałej tworzenia kompleksu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :  $\beta = 10^{7,4} = 2,51 \cdot 10^7$ . We wzorze definiującym stałą trwałości kompleksu jedyną niewiadomą, w tym zadaniu, jest stężenie jonów srebra:

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0,02 - x}{x(2x)^2} \approx \frac{0,02}{4x^3}$$

Podstawiając  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{NH}_3] = 0,16 - 0,04 = 0,12 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , otrzymujemy:

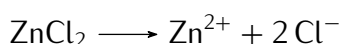
$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,02}{2,5 \cdot 10^7 \cdot (0,12)^2} = 5,55 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Odpowiedź:** Stężenie molowe jonów srebra w otrzymanym roztworze wynosi  $5,55 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

### Przykład 8.3: Obliczanie ilości reagenta niezbędnego dla osiągnięcia żądanego obniżenia stężenia wolnych kationów metalu.

Ile gramów amoniaku należy dodać do  $1000 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{ZnCl}_2$  o stężeniu  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby stężenie jonów  $\text{Zn}^{2+}$  obniżyło się poniżej granicy  $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ? Zakładamy, że objętość układu nie ulegnie zmianie.

**Rozwiązanie:** Po pierwsze zakładamy, że chlorek cynku ulega w roztworze wodnym całkowicie procesowi dysocjacji na jony:



Tym samym  $c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{ZnCl}_2}$ . Jony chlorkowe nie biorą udziału w dalszych reakcjach. Napiszmy równanie jonowe reakcji kompleksowania zachodzącej w tym układzie i dokonajmy bilansu składników oznaczając stężenie początkowe dodanego amoniaku jako  $c$ :

	$\text{Zn}^{2+}$	+	$4 \text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Start	0,2		$c$		0,0
Równowaga	$0,2 - x$		$c - 4x$		$x$

Wiemy, że stężenie jonów  $\text{Zn}^{2+}$  po reakcji ma być  $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Stąd:  $0,2 - x = 10^{-5}$ , czyli  $x = 0,19999 \approx 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Przebieg reakcji powoduje więc powstanie kompleksu o stężeniu  $x$  praktycznie  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Wartości stężeń  $\text{Zn}^{2+}$  i kompleksu po reakcji wstawiamy do równania definiującego stałą kompleksowania tak, aby były zgodne z bilansem i obliczamy stężenie amoniaku w stanie równowagi. Z tablic odczytujemy  $\beta = 10^{9,06} = 1,15 \cdot 10^9$ .

$$\beta = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad [\text{NH}_3] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt[4]{\frac{0,2}{1,15 \cdot 10^9 \cdot 10^{-5}}} = 0,0632$$

Ponieważ  $[\text{NH}_3] = 0,0632 = c - 4x$ , to:

$$c = 0,0632 + 4x = 0,0632 + 0,8 = 0,8632 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Amoniak dodany do roztworu jest zużywany w dwojaki sposób:  $0,8 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  zostało zużyte na wytworzenie kompleksu  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  z jonów  $\text{Zn}^{2+}$ , a nadmiar  $0,0632 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  występuje w roztworze, aby zapewnić stan równowagi.

Teraz pozostało tylko przeliczyć stężenie amoniaku na liczbę gramów, które należy dodać do roztworu. Masa amoniaku wynosi  $m = nM = cVM = 0,8632 \cdot 1 \cdot 17 = 14,67 \text{ g}$ .

**Odpowiedź:** Należy dodać co najmniej 14,67 g amoniaku.

## 8.4 Równowagi w układach zawierających związki trudnorozpuszczalne

Zjawisko tworzenia roztworów poprzez rozpuszczanie substancji stałych w wodzie (oraz innych cieczach) ma duże znaczenie praktyczne. Początkowo, po dodaniu ciała stałego do wody i wymieszaniu, otrzymujemy roztwór nienasycony, tzn. taki, w którym można nadal rozpuścić substancję. Inaczej sprawę ujmując roztwór nienasycony to taki, w którym nie ma równowagi pomiędzy ciałem stałym a cieczą, gdyż substancja stała nadal może się rozpuścić, co po pewnym czasie doprowadzi do zaniknięcia fazy stałej (kryształów). Stosując argumentację z rozdziału 6 powiemy, że szybkość rozpuszczania jest większa niż szybkość krystalizowania substancji z roztworu. Kontynuując dodawanie substancji do roztworu i mieszanie, dochodzimy w końcu do takiego stanu, w którym stężenie osiąga swoją maksymalną wartość (której w danej temperaturze już nie daje się przekroczyć) i kolejna porcja substancji stałej nie ulega rozpuszczeniu. Taki roztwór nazywamy **roztworem nasyconym**. Jest to układ, w którym faza stała i faza ciekła znajdują się w równowadze. W przypadku substancji obojętnych elektrycznie – niejonowych, np. cukru – zwykle wystarcza

nam poznanie zależności stężenia roztworu nasyconego od temperatury. Dla osadów substancji nieorganicznych będących solami, zwykle na rozpuszczalność, oprócz temperatury, silnie wpływa również skład roztworu. Ma to znaczenie zwłaszcza wówczas, gdy interesujemy się rozpuszczalnością nie tylko w czystej wodzie, ale i w roztworach innych soli lub w roztworach kwasów i zasad.

Stałą równowagi dla procesu rozpuszczania soli, tzn. dla równowagi, która ustala się pomiędzy trudno rozpuszczalną solą a jej nasyconym roztworem, nazywa się **iloczynem rozpuszczalności**,  $K_{sp}$  (od angielskiego *solubility product*). Zwykle zakłada się, że sole w roztworach wodnych są całkowicie zdysocjowane na jony, a jony te są w postaci uwodnionej (zhydratowanej), co niekiedy zaznaczamy podając w nawiasie wskaźnik aq – *aqueous*).

Przykładowo, dla procesu rozpuszczania  $Ag_2SO_4$  w wodzie mamy równowagę zdefiniowaną poprzez równanie:



stąd wyrażenie na stałą równowagi (pomijamy fazę stałą oraz oznaczenia roztworu aq) ma postać:

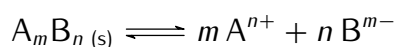
$$K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$$

Iloczyn rozpuszczalności  $K_{sp}$  soli jest to iloczyn stężeń molowych jonów, występujących w roztworze nasyconym, podniesionych do potęg, będących współczynnikami stechiometrycznymi w równaniu dysocjacji danej soli.

Tradycyjnie ta stała równowagi, dotycząca rozpuszczania osadów elektrolitów, zamiast ogólnego oznaczenia stałej  $K$ , bywała oznaczana symbolem  $I_R$ . W obecnym opracowaniu będziemy używać oznaczenia  $K_{sp}$ , podobnie jak stosuje się w międzynarodowej literaturze anglojęzycznej. Wartość iloczynu  $K_{sp}$  jest stała w warunkach stałej temperatury i jest charakterystyczna dla danej substancji i rozpuszczalnika (dla danej siły jonowej). Zwróćmy uwagę na to, że stężenia molowe jonów w powyższym wzorze dotyczą roztworu nasyconego – inaczej nie można mówić o równowadze w układzie. Tym samym podany iloczyn nie byłby stały i mógłby przyjmować różne wartości. Wyrażenie, będące prawą stroną równania definiującego iloczyn rozpuszczalności, obliczone niekoniecznie dla stanu równowagi, będziemy oznaczali literą  $Q$ , podobnie jak iloraz reakcyjny w rozdziale 6, opisującym ogólnie równowagę chemiczną. Wartość ilorazu  $Q$  będziemy obliczać dla oceny odstępstwa układu od stanu równowagi w rozdziale 8.4.2.

Wyrażenie na termodynamiczną stałą równowagi zawiera aktywności substancji, które są iloczynami stężenia i współczynnika aktywności. W przypadku silnie rozcieńczonych roztworów, współczynniki aktywności są bliskie jedyności, a aktywności można zastąpić stężeniami. To założenie będziemy stosowali podczas rozwiązywania dalszych zadań.

Dla reakcji rozpuszczania osadu o składzie  $A_mB_n$  danej ogólnym równaniem:



wyrażenie na **stężeniowy iloczyn rozpuszczalności** zdefiniowane jest jako:

$$K_{sp} = [A]^m \cdot [B]^n$$



W praktyce, aby uniknąć problemów związanych ze współczynnikami aktywności dodaje się do roztworu dużego nadmiaru elektrolitu podstawowego (np.  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  roztwór  $\text{NaClO}_4$ ). Jeżeli stężenia innych substancji w roztworze są znacznie mniejsze, to można założyć, że całkowita siła jonowa roztworu pozostaje stała i nie zmienia się na skutek przebiegu badanej reakcji. Stałość siły jonowej zapewnia stałość współczynników aktywności.

Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności może być trudne eksperymentalnie, gdyż z jednej strony uzyskanie roztworu nasyconego z soli i wody może być bardzo długotrwałe. Otrzymywanie roztworu nasyconego poprzez sporządzenie stężonego roztworu w wyższej temperaturze i ochładzanie z kolei może prowadzić do dość trwałych roztworów przesyconych. Dzieje się tak, ponieważ wytworzenie nowych kryształów fazy stałej wymaga przejścia przez etap tworzenia zarodków. Zbyt małe fragmenty nowej fazy są niestabilne dopóki nie osiągną pewnej granicznej wielkości – wielkości zarodka, który już jest zdolny do samorzutnego wzrostu. W opisanych obliczeniach pomijamy te trudności natury technicznej, czy dotyczące szybkości dochodzenia do równowagi i zajmujemy się obliczeniami stężeń występujących w układach, w których występuje równowaga między osadem a roztworem nasyconym.

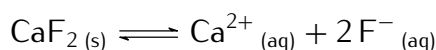
#### 8.4.1 Zależność między rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności

Rozpuszczalność ( $So$  – *solubility*) definiowana jest zwykle jako stężenie molowe substancji obecnej w roztworze nasyconym. Iloczyn rozpuszczalności ( $K_{sp}$ ) jest również miarą rozpuszczalności danego elektrolitu w wodzie. Mniejsza wartość  $K_{sp}$  oznacza, że mniejsze są stężenia odpowiednich jonów w roztworze nasyconym. Porównywanie bezpośrednio iloczynu rozpuszczalności dla kilku elektrolitów ma jednak sens jedynie w przypadku soli o jednakowej stechiometrii, tzn. mających analogiczny wzór chemiczny. Tak więc, na podstawie znajomości iloczynów rozpuszczalności  $\text{PbCl}_2$  i  $\text{PbI}_2$  wynoszących  $1,7 \cdot 10^{-5}$  i  $9,8 \cdot 10^{-9}$  możemy wyciągnąć wniosek, że  $\text{PbCl}_2$  jest lepiej rozpuszczalny w wodzie niż  $\text{PbI}_2$ . Porównanie iloczynów rozpuszczalności  $\text{AgCl}$  i  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  równych  $1,77 \cdot 10^{-10}$  i  $1,12 \cdot 10^{-12}$  mogłoby sugerować, że stężenie molowe nasyconego roztworu chromianu(VI) srebra(I) jest mniejsze niż nasyconego roztworu chlorku srebra(I), co nie jest zgodne z prawdą. Aby iloczyn rozpuszczalności przeliczyć na rozpuszczalność wystarczy zastosować jego wzór definicyjny, wynikający z równania na dysocjację. Podobnie, na podstawie znajomości stężenia molowego roztworu nasyconego z łatwością wyznaczymy iloczyn rozpuszczalności.

##### Przykład 8.4: Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności.

Rozpuszczalność  $\text{CaF}_2$  w wodzie wynosi  $2,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz iloczyn rozpuszczalności.

**Rozwiązanie:**



$$K_{sp}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = So$$

$$[\text{F}^{-}] = 2So$$

Stąd:  $K_{sp}(\text{CaF}_2) = So(2So)^2 = 4So^3$ . Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy  $K_{sp} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ .

**Odpowiedź:** Iloczyn jonowy  $\text{CaF}_2$  wynosi  $3,2 \cdot 10^{-11}$ . Ponieważ stężenia są małe jest on praktycznie równy stałej termodynamicznej, wynoszącej  $3,45 \cdot 10^{-11}$ .

**Przykład 8.5: Obliczanie rozpuszczalności w wodzie na podstawie iloczynu jonowego.**

Iloczyn jonowy  $\text{SrSO}_4$  wynosi  $3,44 \cdot 10^{-7}$ . Oblicz:

- rozpuszczalność  $\text{SrSO}_4$  w wodzie (czyli stężenie roztworu nasyconego tego związku)
- ile mg  $\text{SrSO}_4$  zawarte jest w  $200 \text{ cm}^3$  tego roztworu

**Rozwiązanie:**

- a) Zapiszmy równanie dysocjacji:

	$\text{SrSO}_4 (\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Sr}^{2+}$	+	$\text{SO}_4^{2-}$
Start	$\infty$		0,0		0,0
Równowaga	$\infty$		$x$		$x$

Zwróćmy uwagę, że ubytek fazy stałej nie powoduje zmiany stężenia w tej fazie, więc nie uwzględniamy go w bilansie. Stężenie  $\text{SrSO}_4$  nie występuje też w równaniu równowagi. Postęp reakcji  $x$  to poszukiwana rozpuszczalność  $So$ .

$$K_{\text{sp}} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Obliczając rozpuszczalność w wodzie używamy wartości  $K_{\text{sp}}$  dla  $I = 0,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

$$[\text{Sr}^{2+}] = So \quad [\text{SO}_4^{2-}] = So$$

$$K_{\text{sp}} = So^2$$

$$So = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 5,87 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

- b) Masa substancji –  $m = nM = cVM$  (dla  $c = So$ ):

$$m = 5,87 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,200 \text{ dm}^3 \cdot 184 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0216 \text{ g} = 21,6 \text{ mg}$$

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność  $\text{SrSO}_4$  w wodzie wynosi  $5,87 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a w  $200 \text{ cm}^3$  nasyconego roztworu znajduje się 21,6 mg tej substancji.

### 8.4.2 Kryterium nasycenia roztworu elektrolitu

Roztwór substancji niejonowej w wodzie, który zawiera więcej substancji niż roztwór nasycony (tzw. roztwór przesycony) dochodzi do równowagi poprzez wydzielenie kryształów ciała stałego, co powoduje zmniejszenie stężenia. Jeżeli stężenie jest mniejsze niż w roztworze nasyconym, a nie ma w układzie kryształów, które można by rozpuścić, aby zwiększyć to stężenie, to roztwór pozostaje nienasycony i nie ma tu równowagi między fazą stałą a roztworem.

Wiemy, że dla elektrolitów w stanie równowagi iloczyn jonowy równa się iloczynowi stężeń (podniesionych do odpowiednich potęg) obecnych w roztworze (który jest wówczas roztworem

nasyconym). Wartość iloczynu utworzonego ze stężeń odpowiednich jonów,  $Q$ , można wykorzystać do przewidywania, czy roztwór jest nienasycony, nasycony, czy przesycony. Jeżeli wartość iloczynu  $Q$  będzie większa od iloczynu rozpuszczalności ( $Q > K_{sp}$ ), to układ, aby dojść do równowagi, musi zmniejszyć stężenia. Odbywa się to poprzez utworzenie fazy stałej, wytrącenie osadu i usunięcie części jonów z roztworu. Z kolei wartość iloczynu stężeń jonów mniejsza od iloczynu rozpuszczalności ( $Q < K_{sp}$ ) oznacza, że mamy do czynienia z roztworem nienasyconym. W tym przypadku, aby dojść do stężeń równowagowych konieczne byłoby zwiększenie stężeń jonów np. przez rozpuszczenie następnej porcji ciała stałego.

Aby doszło do wytrącenia osadu iloczyn stężeń jonów elektrolitu w roztworze, podniesionych do odpowiednich potęg,  $Q$ , musi przekroczyć wartość iloczynu rozpuszczalności  $K_{sp}$ .

W przypadku substancji jonowej możemy mieć do czynienia z roztworem, w którym stężenia jonów nie są w proporcji stechiometrycznej, lecz w proporcji wynikającej z ilości składników dostarczonych przez eksperymentatora. W tej sytuacji, aby stwierdzić czy osad powstanie, musimy zastosować kryterium podane powyżej. Bardzo ważne jest, aby zwrócić uwagę na wzajemne rozcieńczenie roztworów. Oznacza to, że stężenie reagentów (np. fosforanu(v) sodu oraz chlorku wapnia w przykładzie poniżej) zmniejszy się po ich zmieszaniu w stosunku do stężeń początkowych. Jest to zrozumiałe, ponieważ ta sama liczba moli substancji znajduje się w roztworze o większej objętości. Dla celów praktycznych często można założyć, że objętość roztworu po zmieszaniu równa się sumie objętości roztworów wyjściowych, co oznacza zaniedbanie kontrakcji lub ekspansji roztworów. Efekt ten jest zwykle mały, szczególnie gdy mamy do czynienia z roztworami rozcieńczonymi.

#### Przykład 8.6: Przewidywanie wytrącenia osadu z roztworu o znanym składzie sumarycznym.

Do  $50 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CaCl}_2$  o stężeniu  $0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $150 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  i rozcieńczono wodą do objętości  $500 \text{ cm}^3$ . Obliczyć czy w tych warunkach wytrąci się osad  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

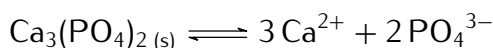
**Rozwiązanie:** Po pierwsze uwzględniamy wzajemne rozcieńczenie i liczymy bilansowe stężenia obu soli wykorzystując wzór  $c_1 V_1 = c_2 V_2$ :

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{50 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{150 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0,03 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Z powodu sformułowania „dopełniono wodą do objętości  $500 \text{ cm}^3$ ” zjawisko kontrakcji nie ma znaczenia, gdyż objętość końcowa jest podana dokładnie i nie musi być obliczana.

Napiszmy równanie dysocjacji fosforanu(v) wapnia i wynikający z niego wzór na iloczyn rozpuszczalności (wartość  $pK_{sp} = 32,68$  odnajdujemy w tablicach):



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 10^{32,68} = 2,09 \cdot 10^{-33}$$

Teraz liczymy iloczyn stężeń jonów  $Q$  wg wzoru danego przez iloczyn rozpuszczalności

$$[\text{Ca}^{2+}] = c(\text{CaCl}_2) \quad [\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{Na}_3\text{PO}_4)$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = (0,002)^3(0,03)^2 = 7,2 \cdot 10^{-12}$$

Ponieważ  $7,2 \cdot 10^{-12} > K_{\text{sp}}$  dochodzimy do wniosku, że roztwór jest przesycony i osad się wytrąci. Spowoduje to (jednoczesne) zmniejszenie stężeń jonów wapnia i jonów fosforanowych(v) aż do uzyskania równowagi, czyli do uzyskania przez iloczyn  $Q$  wartości zdefiniowanej przez iloczyn rozpuszczalności.

**Odpowiedź:** Osad  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  z podanego roztworu wytrąci się.

### Przykład 8.7: Obliczanie wytrącania się elektrolitów w wyniku dodawania dodatkowych składników do nasyconych roztworów soli.

Do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $10 \text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{PbBr}_2$ . Obliczyć, czy wytrąci się osad  $\text{AgBr}$ .

**Rozwiązanie:** W pierwszym kroku z tablic odczytujemy  $pK_{\text{sp}}(\text{PbBr}_2) = 5,18$ , zatem:

$$K_{\text{sp}}(\text{PbBr}_2) = 10^{-5,18} = 6,61 \cdot 10^{-6}$$

Następnie liczymy stężenia występujące w nasyconym roztworze  $\text{PbBr}_2$ .

	$\text{PbBr}_{2(s)} \rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}$	$+ 2 \text{ Br}^-$
Start	$\infty$	0,0	0,0
Równowaga	$\infty$	$So$	$2So$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 = So(2So)^2 = 4So^3$$

$$So = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,61 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,0118 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Zatem  $[\text{Br}^-]_{\text{nas.}} = 2So = 0,0236 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Teraz możemy policzyć bilansowe stężenia  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Br}^-$  wynikające z rozcieńczenia roztworów. Stosujemy dwukrotnie wzór  $c_1 V_1 = c_2 V_2$  i zakładamy, że objętość końcowa roztworu będzie równała się sumie objętości składników, czyli  $110 \text{ cm}^3$ .

$$[\text{Br}^-] = 0,0236 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{10 \text{ cm}^3}{110 \text{ cm}^3} = 2,15 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{110 \text{ cm}^3} = 9,09 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Tworzymy iloczyn  $Q$ , analogiczny do iloczynu rozpuszczalności  $\text{AgBr}$ :

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 2,15 \cdot 10^{-3} \cdot 9,09 \cdot 10^{-4} = 1,953 \cdot 10^{-6}$$

W tablicach odszukujemy  $pK_{sp}(\text{AgBr}) = 12,27$ . Zatem:

$$K_{sp}(\text{AgBr}) = 10^{-12,27} = 5,34 \cdot 10^{-13}$$

Wartość  $Q$  jest większa od iloczynu rozpuszczalności  $\text{AgBr}$ , więc osad się wytrąci.

**Odpowiedź:** Osad bromku srebra(I) wytrąci się z roztworu.

W dokładniejszym ujęciu powinniśmy posłużyć się warunkową stałą równowagi wyznaczoną dla siły jonowej wynikającej ze składu roztworu nad osadem. Jeżeli zastosowano nadmiar reagenta, nie można uznać siły jonowej za bliską zero. Stosowanie do tych warunków termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności (czyli słusznego dla  $I = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ) może prowadzić do znacznych odstępstw teorii od praktyki, nawet rzędu kilkunastu – kilkudziesięciu procent. Z tego powodu wyniki uzyskane na podstawie stałych termodynamicznych i stężeń molowych należy traktować jako pierwsze, zgrubne oszacowanie.

### 8.4.3 Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność elektrolitów

Powodem, dla którego stosujemy iloczyn rozpuszczalności, a nie po prostu stężenie roztworu nasyconego, jest przede wszystkim możliwość obliczania rozpuszczalności w roztworach soli, a nie tylko w czystej wodzie. W przypadku, gdy roztwór zawiera jon wspólny z jonem wytrącanego elektrolitu rozpuszczalność ulega zmniejszeniu. Wynika to z definicji iloczynu rozpuszczalności. Zwiększenie stężenia jednego z jonów musi spowodować zmniejszenie stężenia drugiego z jonów – inaczej iloczyn rozpuszczalności nie byłby stały. Zjawisko to nazywamy **efektem wspólnego jonu**. W praktyce doświadczalnej często zdarza się, że na efekt wspólnego jonu nakłada się zjawisko tworzenia związków kompleksowych, zwłaszcza dla dużych stężeń elektrolitów o takim samym anionie. Wówczas rozpuszczalność osadu ponownie zaczyna wzrastać. Wrócimy jeszcze do tego zagadnienia przy omawianiu wpływu kompleksowania na rozpuszczalność osadów.

Jeżeli roztwór, w którym rozpuszczamy osad, nie zawiera jonów wspólnych z trudno rozpuszczalnym elektrolitem, to wpływ stężenia tego roztworu jest mniejszy i objawia się zwykle zwiększeniem rozpuszczalności. Od strony fizycznej wynika on z oddziaływań elektrostatycznych jonów pochodzących z osadu z jonami już obecnymi w roztworze. Ponieważ zwykle te oddziaływania prowadzą do obniżenia energii, to obserwuje się wzrost rozpuszczalności osadu. Zjawisko to określamy jako **efekt solny** lub **efekt obcego jonu**. Dla uproszczenia dalszych obliczeń będziemy ten efekt pomijali.

### 8.4.4 Efekt wspólnego jonu

**Przykład 8.8: Wpływ efektu wspólnego jonu na rozpuszczalność.**

Obliczyć ile razy rozpuszczalność  $\text{SrSO}_4$  jest mniejsza w roztworze  $\text{K}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  niż w czystej wodzie.

**Rozwiązanie:** Iloczyn rozpuszczalności siarczanu(VI) strontu odnajdujemy w tablicach:  $K_{sp} = 10^{-6,463} = 3,44 \cdot 10^{-7}$ . Na tej podstawie obliczamy rozpuszczalność  $\text{SrSO}_4$  w czystej wodzie:

$$K_{sp} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad [\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S_0$$

$$S_o = \sqrt{K_{sp}} = 5,86 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

W wyniku rozpuszczania  $\text{SrSO}_4$  w roztworze  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mamy dwa źródła jonów siarczanowych(vi): roztwór  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i rozpuszczony osad. Jeżeli napiszemy odpowiednie równanie rozpuszczania osadu, to zauważymy, że obecnie stężenie  $[\text{Sr}^{2+}] \neq [\text{SO}_4^{2-}]$ . Po rozpuszczeniu  $x$  moli osadu ( $x$  – postęp reakcji) mamy następujący układ stężeń w stanie równowagi:

	$\text{SrSO}_4 (\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Sr}^{2+}$	+	$\text{SO}_4^{2-}$
Start			0		0,01
Równowaga			$x$		$0,01 + x$

Z definicji  $K_{sp} = x(0,01 + x)$ . Uzyskujemy więc równanie kwadratowe do rozwiązania. Tutaj jednak, ponieważ rozpuszczalność osadu jest niewielka, można założyć, że  $0,01 + x \approx 0,01$  i  $K_{sp} \approx x \cdot 0,01$ , co upraszcza obliczenia do prostego podzielenia dwóch liczb.

$$x = \frac{K_{sp}}{0,01} = 3,44 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Ponieważ  $x = [\text{Sr}^{2+}]$ , to jest to jednocześnie rozpuszczalność naszego osadu w roztworze  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Stosunek rozpuszczalności  $\text{SrSO}_4$  w obu cieczach wynosi  $\frac{S_o}{x} = 17$ .

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność  $\text{SrSO}_4$  w czystej wodzie jest 17 razy większa niż w roztworze  $\text{K}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Zjawisko zmniejszenia rozpuszczalności w roztworze soli zawierającej jon wspólny z osadem jest wykorzystywane w chemii analitycznej przy przemywaniu osadów. Przykładowo w przypadku ilościowego oznaczania strontu, aby uniknąć nadmiernego rozpuszczania osadu,  $\text{SrSO}_4$  zamiast wodą lepiej jest przemywać np. rozcieńczonym roztworem siarczanu(vi) amonu.

**Przykład 8.9:** Obliczanie ilości składnika wytrącanego, pozostałego w roztworze po częściowym wytrąceniu osadu.

Do  $50 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $50 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Obliczyć, ile miligramów jonów  $\text{Ag}^+$  pozostanie w roztworze.

**Rozwiązanie:** Napiszmy równanie reakcji powstawania  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  i dokonajmy bilansu liczby moli przed reakcją i po reakcji.

	$2 \text{AgNO}_3$	+	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	+	$2 \text{NaNO}_3$
Start	$5 \cdot 10^{-3}$		$25 \cdot 10^{-3}$		0		0
Równowaga	$5 \cdot 10^{-3} - 2x$		$25 \cdot 10^{-3} - x$		$x$		$2x$

Obliczmy maksymalny postęp reakcji  $x$ , zużywający całość  $\text{AgNO}_3$  lub całość  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

dla  $\text{AgNO}_3$ :  $5 \cdot 10^{-3} - 2x = 0$ , stąd  $x_{\text{max}1} = 2,5 \cdot 10^{-3}$

dla  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :  $25 \cdot 10^{-3} - x = 0$ , stąd  $x_{\text{max}2} = 25 \cdot 10^{-3}$ .

Jak widać mamy nadmiar siarczanu(vi) sodu, gdyż dla tego reagenta maksymalny postęp reakcji mógłby wynosić 10 razy więcej. Reakcja zajdzie więc zużywając prawie kompletnie

azotan(v) srebra(I):  $[Ag^+] \approx 0$ . Stężenie nadmiarowego siarczanu(VI) sodu w równowadze obliczymy z równania bilansu podanego pod równaniem reakcji, biorąc  $x \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ :

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n}{V} = \frac{(25 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,1 \text{ dm}^3} = 0,225 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Z tablic odczytujemy iloczyn rozpuszczalności dla  $Ag_2SO_4$ :  $K_{sp} = 10^{-4,921} = 1,20 \cdot 10^{-5}$  i obliczamy stężenie pozostałego  $Ag^+$  (nie może być dokładnie zero, bo iloczyn rozpuszczalności ma niezerową wartość):

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] \quad [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]}} = 0,00730 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Masę jonów srebra obliczymy jak zwykle ze wzoru  $m = cVM$ :

$$m_{Ag} = 0,0073 \cdot 0,1 \cdot 108 = 0,0788 \text{ g} = 78,8 \text{ mg}$$

**Odpowiedź:** W roztworze pozostanie 78,8 mg jonów srebra(I).

### 8.4.5 Wytrącanie z mieszaniny, strącanie frakcyjne

W przypadku prowadzenia wytrącania z roztworów o bardziej złożonym składzie obliczenia prowadzimy według podanych powyżej schematów, traktując każdą z równowag jako niezależną od innych. Ze względów praktycznych istotne są obliczenia służące zaprojektowaniu ilościowego wytrącenia pewnego z jonów oraz przewidywanie selektywności wytrącania pewnych składników z mieszaniny. Standardowo zakłada się, że jeżeli stężenie jonu w roztworze jest mniejsze niż  $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , to można uznać że został on wytrącony ilościowo.

#### Przykład 8.10: Wytrącanie frakcyjne halogenków srebra.

Roztwór zawiera jednocześnie  $0,003 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  NaI,  $0,005 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  NaBr i  $0,008 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  NaCl. Do tego roztworu stopniowo dodawano stężonego roztworu azotanu(V) srebra. Oblicz, która z soli srebra ( $AgCl$ ,  $AgBr$ , czy  $AgI$ ) wytrąci się jako pierwsza i określ zakresy stężeń jonów  $Ag^+$ , w których będą się wytrącać poszczególne sole.

**Rozwiązanie:** Z tablic odczytujemy wartości  $pK_{sp}$  i przeliczamy je na iloczyny rozpuszczalności:

$$K_{sp}(AgCl) = 1,77 \cdot 10^{-10} \quad K_{sp}(AgBr) = 5,37 \cdot 10^{-13} \quad K_{sp}(AgI) = 8,51 \cdot 10^{-17}$$

Ponieważ wszystkie osady są tego samego typu (1-1), to do porównania względnej rozpuszczalności możemy wykorzystać iloczyny rozpuszczalności. Najmniejszy iloczyn rozpuszczalności  $K_{sp}$  posiada AgI, należy więc przypuszczać, że to właśnie on zostanie najwcześniej przekroczony i jako pierwszy wytrąci się osad AgI. Obliczmy stężenie jonów srebra, dla którego to nastąpi. Zakładamy, że stężenia anionów praktycznie nie zmniejszyły się poprzez rozcieńczenie dodanym roztworem  $AgNO_3$ .

a) najmniejsze stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  konieczne do rozpoczęcia wytrącania AgI:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{8,51 \cdot 10^{-17}}{0,003} = 2,84 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

b) początek wytrącania AgBr

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]} = \frac{5,37 \cdot 10^{-13}}{0,005} = 1,07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

c) początek wytrącania AgCl

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{0,008} = 2,21 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Tak więc w miarę zwiększania stężenia jonów srebra mamy następujące obszary. Od zera do stężenia  $[\text{Ag}^+] = 2,84 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  występuje roztwór nienasycony. Powyżej tego stężenia wytrąca się AgI. Jodek srebra wytrąca się jako jedyny, aż do osiągnięcia stężenia  $\text{Ag}^+$  równego  $1,07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , od którego to momentu równocześnie zacznie wytrącać się AgBr. Dla rozpoczęcia wytrącania AgCl stężenie  $\text{Ag}^+$  musi wzrosnąć do wartości  $2,21 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Odpowiedź:** Jako pierwszy zacznie wytrącać się jodek srebra. W zakresie stężeń jonów  $\text{Ag}^+$  od  $2,84 \cdot 10^{-14}$  do  $1,07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wytrąca się tylko AgI, od tego stężenia współstrąca się również AgBr, a od  $2,21 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  także AgCl.

Można również postawić inne zadanie praktyczne: Ile moli czystego AgI możemy maksymalnie wytrącić z  $0,5 \text{ dm}^3$  tego roztworu? W tym celu obliczymy stężenie jonów jodkowych pozostałych w roztworze w momencie uzyskania nasycenia względem AgBr. Skorzystamy z iloczynu rozpuszczalności AgI:

$$[\text{I}^-]_{\text{nasAgBr}} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]_{\text{nasAgBr}}} = \frac{8,51 \cdot 10^{-17}}{1,07 \cdot 10^{-10}} = 7,95 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

W postaci osadu wydzielilo się więc:

$$n = (c_1 - c_2)V = (0,003 - 7,95 \cdot 10^{-7}) \cdot 0,5 = 1,4996 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ cały roztwór początkowo zawierał  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ , to stanowi to 99,973 % osadu AgI. Tak więc, gdyby udało nam się przerwać dodawanie azotanu(V) srebra w odpowiednim momencie, to możemy po odsączeniu osadu AgI dalej wytrącać nieco tylko zanieczyszczony AgBr itd. Tego typu postępowanie nazywamy strącaniem frakcjonowanym.

#### 8.4.6 Wpływ pH na rozpuszczalność osadów elektrolitów

Zagadnienie zależności stężenia roztworu nasyconego danego osadu w funkcji pH ma duże znaczenie praktyczne. Klasyczna analiza jakościowa kationów wykorzystuje często różnice w rozpuszczalności osadów w wodzie oraz w roztworach kwasów: mocnych oraz słabych. Pewne osady trudnorozpuszczalne w wodzie ulegają rozpuszczeniu (roztworzeniu) w roztworze słabego kwasu octowego, a inne wymagają zastosowania roztworów mocnych kwasów. Ilościowe podstawy tego



postępowania wyjaśnimy w dalszej części tego rozdziału posługując się wyrażeniami na iloczyn rozpuszczalności oraz na stałą kwasowości.

Wartość pH roztworu wywiera wpływ na **rozpuszczalność wodorotlenków** w sposób opisany efektem wspólnego jonu.

**Przykład 8.11: Wpływ pH na rozpuszczalność wodorotlenku żelaza(III).**

Obliczyć pH konieczne do ilościowego ( $< 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ) wytrącenia żelaza w postaci  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  z roztworu zawierającego  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{FeCl}_3$ .

**Rozwiązanie:** Na podstawie informacji z tablic obliczamy iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-38,55} = 2,82 \cdot 10^{-39}$$

Przekształcamy wzór tak, by obliczyć  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,82 \cdot 10^{-39}}{10^{-5}}} = 6,56 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Stężenie jonów  $[\text{H}^+]$  obliczymy korzystając z iloczynu jonowego wody:

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

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{6,56 \cdot 10^{-12}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Ostatecznie obliczamy przybliżoną wartość pH:

$$\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\} \approx -\log(1,52 \cdot 10^{-3}) = 2,82$$

**Odpowiedź:** Dla ilościowego wytrącenia wodorotlenku żelaza(III) z roztworu wystarcza, jeśli pH jest wyższe od 2,82.

Zwiększoną rozpuszczalność soli słabych kwasów w roztworach mocniejszych kwasów wyjaśnia się poprzez ubytek anionu z roztworu związany z protonowaniem anionu z wytworzeniem słabego kwasu. Ponieważ wartość iloczynu rozpuszczalności musi pozostać stała – ubytek stężenia (aktywności) anionu na skutek powstawania słabego kwasu musi być zrekompensowany przyrostem stężenia kationu, czyli przejściem do roztworu większej ilości osadu aż do osiągnięcia wymaganego iloczynu stężenia anionu i kationu,  $Q = K_{\text{sp}}$ . Ze względów praktycznych występują tutaj dwa rodzaje problemów. Pierwszy polega na obliczeniu stężenia soli trudnorozpuszczalnej w roztworze, którego pH jest znane i zakładamy, że roztwór już jest w stanie równowagi. Tego typu problemy występują często w analizie roztworów występujących w środowisku naturalnym. Drugi problem to obliczenie rozpuszczalności danego osadu w roztworze kwasu o danym stężeniu. Mamy więc zdefiniowane warunki przed zajściem reakcji roztwarzania osadu, tzn. znamy stężenia początkowe, a nie końcowe, równowagowe. Poniższy przykład reprezentuje pierwszy typ podejścia.

**Przykład 8.12: Wpływ pH na rozpuszczalność soli słabych kwasów.**

Obliczyć stężenie nasyconego roztworu AgCN w wodzie i w roztworze zawierającym mocny kwas dający  $[H_3O^+] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Ile razy rozpuszczalność w kwasie jest większa od rozpuszczalności w wodzie?

**Rozwiązanie:**

Rozpuszczalność w wodzie (pomijamy hydrolizę anionu w wodzie) obliczamy na podstawie iloczynu rozpuszczalności z tablic:

$$K_{sp} = 10^{-16,22} = 6,03 \cdot 10^{-17} \quad S_{o_w} = \sqrt{K_{sp}} = 7,76 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Aby obliczyć rozpuszczalność w roztworze mocnego kwasu musimy uwzględnić równowagę rozpuszczania osadu łącznie z równowagą protonowania cyjanków, czyli z innej strony patrząc, równowagę dysocjacji słabego kwasu HCN.

$$K_{sp} = [Ag^+][CN^-]$$

$$S_o = [Ag^+] = [CN^-] + [HCN]$$

Biorąc pod uwagę równanie równowagi dysocjacji HCN otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} \quad [HCN] = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{K_a}$$

$$S_o = [CN^-] + \frac{[H_3O^+][CN^-]}{K_a} = \frac{K_a + [H_3O^+]}{K_a} [CN^-]$$

$$[CN^-] = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} S_o$$

Otrzymane wyrażenia na stężenia jonów podstawiamy do wzoru na iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{sp} = [Ag^+][CN^-] = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} S_o^2$$

i dalej wyprowadzamy wzór na rozpuszczalność:

$$S_o = \sqrt{\frac{K_{sp}(K_a + [H_3O^+])}{K_a}}$$

W naszym przypadku stężenie jonów  $H_3O^+$  jest znane. Jeżeli rozpuszczalność soli w kwasie jest niewielka, to możemy założyć, że równowagowe  $[H_3O^+]$  jest równe początkowemu stężeniu mocnego kwasu. Wartość  $pK_a$  dla HCN odczytujemy z [A.1](#).

$$K_a = 10^{-9,36} = 4,37 \cdot 10^{-10}$$

$$S_o = \sqrt{\frac{6,03 \cdot 10^{-17}(4,37 \cdot 10^{-10} + 0,1)}{4,37 \cdot 10^{-10}}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{S_o}{S_{o_w}} = 15\,077$$

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność AgCN w roztworze mocnego kwasu jest około 15 000 razy większa niż w wodzie.

Drugi typ podejścia polega na analizie problemu od strony chemicznej, a następnie zastosowaniu klasycznych bilansów przy użyciu zmiennej  $x$  postępu reakcji chemicznej (lub większej liczby zmiennych adekwatnie do stopnia złożoności problemu). Pokażemy to na przykładzie obliczania rozpuszczalności AgCN analogicznym do poprzedniego.

### Przykład 8.13: Wpływ pH na rozpuszczalność soli słabych kwasów.

Obliczyć stężenie nasyconego roztworu AgCN w wodzie i w roztworze otrzymanym przez rozpuszczenie AgCN w roztworze mocnego kwasu o stężeniu początkowym  $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Tym razem podczas obliczając rozpuszczalność w wodzie uwzględnimy hydrolizę anionu  $\text{CN}^-$ . Przypomnijmy nasze pierwsze przybliżenie:

$$S_{o_w} = \sqrt{K_{sp}} = 7,76 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

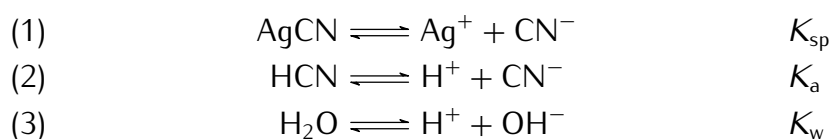
Stopień hydrolizy jonów cyjankowych można ocenić na podstawie ilorazu  $\frac{c}{K}$  analogicznie jak stopień dysocjacji słabych kwasów. Stała hydrolizy tych jonów jest dość duża  $K_h = \frac{K_w}{K_a}$  i wynosi  $2,29 \cdot 10^{-5}$ . Mamy więc  $\frac{c}{K} = \frac{S_{o_w}}{K_h} = 3,39 \cdot 10^{-4}$ , co oznacza, że stopień hydrolizy będzie bardzo duży. Wartość  $\frac{c}{K} = 0,1$  oznacza już hydrolizę ponad 90% (można sprawdzić na wzorach ogólnych). Hydrolizę w tym przypadku należy uwzględnić! W fazie wodnej należy się więc spodziewać przede wszystkim HCN. Zapiszmy więc reakcję w sposób następujący:

(*)	AgCN	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	Ag <sup>+</sup>	+	HCN	+	OH <sup>-</sup>
Start					0		0		0
Równowaga					$x$		$x$		$x$

Równaniu (\*) odpowiada następująca stała równowagi:

$$K^* = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}][\text{OH}^-]}{1}$$

Równanie reakcji (\*) można otrzymać poprzez algebraiczne zsumowanie następujących równań:



Ponieważ  $(*) = (1) - (2) + (3)$ , więc  $K^* = K_{sp}K_a^{-1}K_w$ . Po wstawieniu wartości otrzymuje się  $K^* = 1,38 \cdot 10^{-21}$ . Teraz już możemy wyliczyć rozpuszczalność osadu AgCN w wodzie przy założeniu praktycznie całkowitej hydrolizy jonów cyjankowych w roztworze.

$$So_w = [Ag^+] = [HCN] = [OH^-] \quad K^* = So_w^3$$

$$So_w = \sqrt[3]{K^*} = \sqrt[3]{1,38 \cdot 10^{-21}} = 1,11 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Dodajmy, że tyle wynosi również stężenie jonów  $OH^-$  (odczyn zasadowy). Uwaga! Powyższy sposób można stosować jedynie w przypadkach, w których hydroliza anionu jest praktycznie całkowita (sprawdzenie czy  $\frac{c}{K} < 0,1$ ). Należy sobie zdawać sprawę, że takie sumowanie równań oznacza założenie, że postępy w reakcjach (2) i (3) wynika, że stopnia zachodzenia reakcji (1)  $x$  i wynosi odpowiednio  $-x$  i  $x$ . Tak więc hydroliza jonów  $CN^-$  zachodzi z praktycznie 100% wydajnością, natomiast dysocjacja wody zachodzi dokładnie w takim stopniu, aby zobojętnić jony cyjankowe. Wynika to z postaci równania, mówiącego że w wyniku rozpuszczenia osadu zawsze  $[Ag^+] = [HCN] = [OH^-]$ .

W celu obliczenia rozpuszczalności w roztworze mocnego kwasu równanie reakcji zapiszemy nieco inaczej:

(**)	AgCN	+	H <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons$	Ag <sup>+</sup>	+	HCN
Start			$c$		0		0
Równowaga			$c - x$		$x$		$x$

Ponieważ równanie (\*\*) możemy uzyskać jako sumę równań (1) – (2), to  $K^{**} = K_{sp}K_a^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-7}$ . Ustalając się równowaga prowadzi do zależności:

$$K^{**} = \frac{[Ag^+][HCN]}{[H^+]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Uwzględniając, że  $x \ll c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , obliczymy natychmiast:

$$So = x = \sqrt{cK^{**}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Jest to wynik identyczny z otrzymanym poprzednio dla rozpuszczalności AgCN w kwasie. Za-uważmy, że ostatni wzór obliczeniowy pokrywa się ze wzorem z przykładu 8.13 po uwzględnieniu, że  $K_a \ll [H^+]$  i podstawieniu  $K^{**} = K_{sp}K_a^{-1}$ :

$$So = \sqrt{cK^{**}} = \sqrt{\frac{[H^+]K_{sp}}{K_a}}$$

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność AgCN w wodzie wynosi  $1,11 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a w roztworze mocnego kwasu o stężeniu  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi  $1,17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Stosunek tych wartości wynosi około 1054.

Rozważmy jeszcze rozpuszczalność w kwasie soli typu  $MX_2$ .

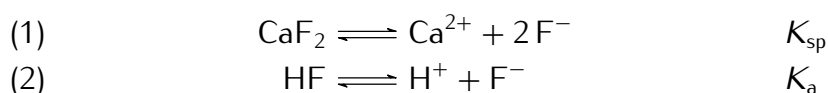
**Przykład 8.14: Rozpuszczalność soli typu  $MX_2$  w kwasach.**

Oblicz rozpuszczalność  $CaF_2$  w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Ponieważ HF jest słabym kwasem, a mamy nadmiar mocnego kwasu, to należy założyć, że reakcja sumaryczna da się ująć równaniem (\*):

(*)	$CaF_2$	+	$2 H^+$	$\rightleftharpoons$	$Ca^{2+}$	+	$2 HF$
Start			$c$		0		0
Równowaga			$c - 2x$		$x$		$2x$

Równowagę tę możemy uzyskać sumując reakcje składowe (1) i (2):



Tym samym  $(*) = (1) - 2(2)$ , a zatem  $K^* = K_{sp}K_a^{-2}$ . Odpowiednie wartości odnajdujemy w tablicach:

$$K_{sp}(CaF_2) = 10^{-10,46} = 3,47 \cdot 10^{-11} \quad K_a(HF) = 10^{-3,14} = 7,24 \cdot 10^{-4}$$

Czyli  $K^* = 3,41 \cdot 10^{-4}$ . Po podstawieniu otrzymujemy do rozwiązania następujące równanie:

$$K^* = \frac{[Ca^{2+}][HF]^2}{[H^+]^2} = \frac{x(2x)^2}{(c - 2x)^2}$$

Jest to równanie stopnia trzeciego. Aby je uprościć założymy, że rozpuszczalność jest niewielka i  $c - 2x \approx c$ . Wówczas mamy  $K^*c^2 = 4x^3$ , skąd wyliczamy  $x = 9,48 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . W przypadku mniejszego stężenia mocnego kwasu, lub lepszej rozpuszczalności soli, tego założenia nie moglibyśmy zrobić i musielibyśmy rozwiązać równanie bez uproszczeń (patrz rozdział 8.4.8).

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność  $CaF_2$  w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  wynosi  $9,48 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , czyli 0,739 g  $CaF_2$  w 1 dm<sup>3</sup> kwasu.

Dla porównania obliczmy rozpuszczalność tego związku w wodzie:

$$K_{sp}(CaF_2) = 10^{-10,46} = 3,47 \cdot 10^{-11} \quad [Ca^{2+}] = So \quad [F^-] = 2So$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = So(2So)^2 = 4So^3$$

$$So = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

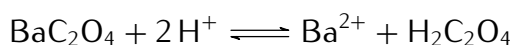
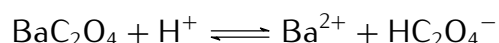
Rozpuszczalność  $CaF_2$  w wodzie wynosi więc  $2,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Sprawdźmy jeszcze, czy przy tych stężeniach dochodzi do hydrolizy jonów fluorkowych i powstawania istotnych ilości HF. Stała hydrolizy  $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,24 \cdot 10^{-4}} = 1,38 \cdot 10^{-11}$ . Obliczmy teraz stosunek stężenia jonów fluorkowych do stałej hydrolizy  $\frac{c}{K_h} = 7,24 \cdot 10^9$ . Jest to zdecydowanie powyżej krytycznych 400 oznaczających 5 % hydrolizy. Nie ma więc konieczności uwzględniania reakcji hydrolizy anionu w tym przypadku.

Rachunki wyglądają nieco inaczej, gdy mamy do czynienia z trudnorozpuszczalną solą, pochodną kwasu dwu- lub więcej protonowego. Wówczas należy uwzględnić kolejne stopnie dysocjacji, biorąc pod uwagę fakt, że anion wchodzący w skład osadu jest dwu- lub trójkrotnie naładowany. Stopień skomplikowania daje się w pewnych przypadkach zmniejszyć, stosując odpowiednie założenia na temat proporcji stężenia jonów hydroniowych do statych kwasowości.

**Przykład 8.15: Rozpuszczalność soli kwasów dwuprotonowych.**

Obliczyć stężenie  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  w roztworze kwasu, jeśli pH roztworu wynosi 2.

**Rozwiązanie:** Ponieważ dla  $\text{pH} = 2$  musimy się spodziewać obecności w roztworze końcowym zarówno  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , jak i anionów  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  i  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  w porównywalnych ilościach, to nie możemy zastosować prostego sumowania równań. Pojedyncze równanie typu:



nie będzie dobrze oddawać zastanej sytuacji. Wykorzystamy więc bilans składników pochodzących z rozтворzenia osadu:

$$S_o = [\text{Ba}^{2+}]$$

Jednocześnie jest to jedyne źródło szczawianów i ich sprotonowanych form:

$$S_o = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Dla obliczenia poszczególnych stężeń w obecności mocnego kwasu musimy posłużyć się statymi kwasowości kwasu szczawowego (których wartości odnajdujemy w tablicach):

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1,252} = 5,60 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4,266} = 5,42 \cdot 10^{-5}$$

Wyrażenia te przekształcamy względem odpowiednio  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  i  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ , po czym wstawiamy do wyrażenia na  $S_o$ :

$$S_o = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}}$$

Ponownie wstawiając wyrażenie na  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$  dostajemy:

$$S_o = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

Co po sprowadzeniu do wspólnego mianownika daje:

$$S_o = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \frac{K_{a1}K_{a2} + [\text{H}^+]K_{a1} + [\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{So K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1} + [\text{H}^+]^2} \quad (8.1)$$

Na podstawie tego wzoru możemy wyznaczyć relację pomiędzy  $So$ , a stężeniem jonów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dla warunków podanych w zadaniu.

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1} + [\text{H}^+]^2} So = 4,58 \cdot 10^{-3} So$$

Teraz możemy zastosować wzór na iloczyn rozpuszczalności  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 10^{-6,10} = 7,94 \cdot 10^{-7}$ ) i wyznaczyć jedyną niewiadomą, którą jest  $So$ .

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = So \cdot 4,58 \cdot 10^{-3} \cdot So$$

$$So = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{4,58 \cdot 10^{-3}}} = 0,01317 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność szczawianu baru w roztworze o  $\text{pH} = 2$  wynosi ok.  $0,013 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Wyprowadzony dla kwasu szczawiowego wzór 8.1 jest po odpowiednim podstawieniu słuszny również dla innych kwasów dwuprotonowych i ich anionów, np. węglanów, siarczanów(IV), chromianów(VI), itd.

**Przykład 8.16:** Obliczanie granicznego pH powodującego wytrącenie osadu dla soli kwasów dwuprotonowych.

Obliczyć, dla jakiego pH z roztworu zawierającego  $0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  jonów  $\text{Sr}^{2+}$  i  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  jonów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  nie wytrąci się osad  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ .

**Rozwiązanie:** Na podstawie wzoru na iloczyn rozpuszczalności wiemy, że:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Sr}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,02[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

stąd możemy wyliczyć wymagane stężenie jonów szczawianowych:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{0,02} = \frac{10^{-7,301}}{0,02} = 2,50 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Całkowite stężenie jonów szczawianowych (i form sprotonowanych) musi być równe  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , więc na podstawie wzoru 8.1 otrzymujemy zależność:

$$0,01 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \frac{K_{a1} K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1} + [\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}$$

która po podstawieniu  $[C_2O_4^{2-}] = 2,50 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $K_{a1} = 5,60 \cdot 10^{-2}$  i  $K_{a2} = 5,42 \cdot 10^{-5}$  prowadzi do równania kwadratowego z jedną niewiadomą  $[H^+] = x$ :

$$x^2 + 0,05600x - 0,01213 = 0$$

Rozwiązaniem tego równania jest  $x = [H^+] = 0,0856 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , zatem

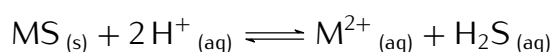
$$\text{pH} = -\log[H^+] = 1,068$$

**Odpowiedź:** Osad  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  z tego roztworu nie wytrąci się, jeżeli  $[H^+] > 0,0856 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , czyli  $\text{pH} < 1,07$ .

Podobne wzory i sposób postępowania można stosować dla innych soli kwasów dwuprotonowych, jak np. węglanów, czy siarczków. Wzór 8.1 można znacznie uprościć, jeżeli  $[H^+] > 100K_{a1}$  i  $K_{a1} > K_{a2}$ . W przypadku siarczków znacznie uproszczoną wersję tego wzoru można stosować zawsze dla roztworów wykazujących  $\text{pH} < 5$ :

$$[S^{2-}] = \frac{S_0 K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} \quad (8.2)$$

W przypadku siarczków dane odnośnie rozpuszczalności zostały zdublowane w tabelach statycznych fizykochemicznych w niniejszym skrypcie z powodu niebyt dobrego spełniania zależności 8.1 przez te układy. Obliczenia dla siarczków można prowadzić w oparciu o równania roztrawiania siarczków w kwasach typu:



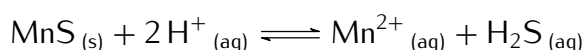
gdzie: M oznacza metal. Odpowiednie stałe dla tak zapisanych reakcji dla wybranych siarczków podane są w Tab. A.3.

#### Przykład 8.17: Obliczanie granicznego pH powodującego wytrącenie osadu dla siarczków.

Roztwór zawierający  $0,025 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  nasycono gazowym siarkowodorem do uzyskania stężenia całkowitego  $\text{H}_2\text{S}$  równego  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  (bez zmiany objętości całkowitej cieczy). Ile wynosi graniczne pH dla rozpoczęcia wytrącenia  $\text{MnS}$  z takiego roztworu? Czy z takiego roztworu wytrąci się  $\text{MnS}$ , jeżeli  $\text{pH} = 5$ ?

Uwaga: W przypadku wytrącania siarczków zwykle zakłada się, że całkowite stężenie siarkowodoru  $c_{\text{H}_2\text{S}}$  w nasyconym tym gazem roztworze wynosi  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** W tablicach znajdujemy wartość stałej równowagi reakcji roztrawiania  $\text{MnS}$ :



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[H^+]^2} = 3,00 \cdot 10^7$$

Następnie obliczamy graniczne stężenie  $H^+$ , podstawiając do poniższego wzoru wartości



$$[\text{Mn}^{2+}] = 0,025 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{ i } [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}:$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{K}} = 9,13 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(9,13 \cdot 10^{-6}) = 5,040$$

**Odpowiedź:** Graniczne pH, powyżej którego obserwuje się wytrącenie MnS w podanych warunkach wynosi 5,04. W związku z tym dla pH = 5 osad się nie wytrąci.

### 8.4.7 Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów

Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów można wytłumaczyć na zasadzie analogicznej jak dla roztwarzania w kwasach. Ponieważ tworzenie jonu kompleksowego zmniejsza stężenie jonu metalu, układ musi rekompensować ten ubytek poprzez zwiększenie rozpuszczalności aż do momentu, w którym zostanie przywrócona równowagowa wartość iloczynu rozpuszczalności.

Podobnie jak poprzednio, aby uzyskać ilościowe wyniki, musimy w obliczeniach obok bilansów oraz definicji iloczynu rozpuszczalności uwzględnić równanie wynikające z definicji stałej trwałości danego kompleksu.

W praktyce analizy jakościowej kationów oznacza to, że poprzez dodanie odpowiednio selektywnego odczynnika kompleksującego dany kation, możemy zapobiec wytrąceniu osadów soli tego kationu. Czynność tę czasami nazywa się *maskowaniem jonu*.

**Przykład 8.18:** Wytrącanie osadów w obecności czynnika kompleksującego o znanym stężeniu.

Obliczyć rozpuszczalność AgBr w wodzie i porównać ją z rozpuszczalnością w roztworze amoniaku o stężeniu  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

**Rozwiązanie:** Z bilansu składników wynika, że

$$S_o = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-]$$

W czystej wodzie oczywiście nie ma kompleksowania  $\text{Ag}^+$  amoniakiem i rozpuszczalność liczymy poprzez pierwiastkowanie iloczynu rozpuszczalności (ten odnajdujemy w tablicach):

$$S_o = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{10^{-12,27}} = 7,33 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Skorzystamy z definicji stałej trwałości i wyznaczymy wyrażenie na  $[\text{Ag}^+]$ :

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$S_o = [\text{Ag}^+] + \beta[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Ag}^+](1 + \beta[\text{NH}_3]^2)$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{S_o}{1 + \beta[\text{NH}_3]^2}$$

Podstawiając powyższe wyrażenie na  $[Ag^+]$  oraz  $[Br^-] = So$  do iloczynu rozpuszczalności otrzymujemy:

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = \frac{SoSo}{1 + \beta[NH_3]^2}$$

$$So = \sqrt{K_{sp}(1 + \beta[NH_3]^2)}$$

Ze wzoru wynika, że rozpuszczalność AgBr wzrasta ze wzrostem stężenia amoniaku oraz jest tym większa im większa jest stała trwałości tworzonego kompleksu.

Jeżeli stała trwałości jest bardzo duża, to często w sumie można pominąć jedynkę.

$$So = \sqrt{K_{sp}\beta[NH_3]^2}$$

W tym konkretnym przypadku mamy (zakładamy, że rozpuszczalność AgBr jest na tyle mała, że nie musimy uwzględniać ubytku amoniaku wskutek reakcji z AgBr i  $[NH_3] = c_{NH_3}$ ):

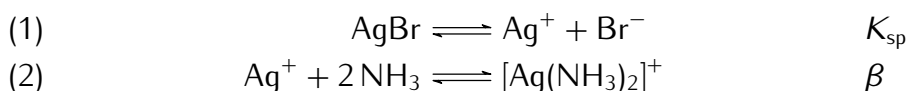
$$So = \sqrt{5,37 \cdot 10^{-13}(1 + 2,51 \cdot 10^7 \cdot 0,2^2)} = 7,34 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Odpowiedź:** Rozpuszczalność AgBr jest ok. 1000 razy większa w roztworze amoniaku o stężeniu  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  niż w wodzie.

Uwaga: Jeżeli proces kompleksowania jest praktycznie całkowity, to możemy zastosować sumowanie równań reakcji wytrącania i kompleksowania analogicznie jak dla rozpuszczania osadów w kwasach. W powyższym przykładzie polega to na wypisaniu sumarycznego równania rozpuszczania AgBr:

(*)	AgBr	+	2 NH <sub>3</sub>	$\rightleftharpoons$	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	+	Br <sup>-</sup>
Start			0,2		0		0
Równowaga			0,2 - 2x		x		x

Przy czym reakcję (\*) otrzymamy jako sumę rozpuszczania osadu i kompleksowania jonu Ag<sup>+</sup>:



Ponieważ (\*) = (1) + (2), to  $K^* = K_{sp}\beta$ . Teraz korzystamy z definicji stałej równowagi:

$$K^* = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Br^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{(0,2 - 2x)^2} \approx \frac{x^2}{0,2^2}$$

Skąd ostatecznie otrzymujemy:

$$So = x = \sqrt{[NH_3]^2 K^*} = \sqrt{[NH_3]^2 K_{sp}\beta} = 7,34 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Co daje wzór i wynik identyczne z poprzednimi.

**Przykład 8.19: Obliczanie granicznych warunków dla wytrącania osadów w obecności substancji kompleksujących.**

Ile moli amoniaku należy dodać do 100 cm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,01  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby po dodaniu 50 cm<sup>3</sup> roztworu NaCl o stężeniu 0,2  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  nie wytrącił się osad AgCl? Założyć, że dodanie NH<sub>3</sub> nie spowoduje zmiany objętości roztworu.

**Rozwiązanie:** Jeżeli osad AgCl nie ma się wytrącić, to iloczyn  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  nie może przekroczyć wartości  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ . Założymy, że te dwie wielkości są sobie równe.

Musimy pamiętać o wzajemnym rozcieńczeniu roztworów, zakładamy brak kontrakcji roztworów na skutek mieszania. Po rozcieńczeniu:

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{50 \text{ cm}^3}{150 \text{ cm}^3} = 0,0667 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Mamy więc krytyczne stężenie Ag<sup>+</sup>:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9,752}}{0,0667} = 2,65 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Bilansowe stężenie jonów srebra w tym roztworze wynosi (z uwzględnieniem rozcieńczenia):

$$c_{\text{Ag}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{150 \text{ cm}^3} = 0,00667 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Napiszmy bilans materiałowy w oparciu o równanie reakcji:

	Ag <sup>+</sup>	+	2 NH <sub>3</sub>	⇌	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Start	c <sub>Ag</sub>		c <sub>NH<sub>3</sub></sub>		0
Równowaga	c <sub>Ag</sub> - x		c <sub>NH<sub>3</sub></sub> - 2x		x

Ze względu na bardzo małe stężenie wolnych jonów Ag<sup>+</sup> założymy, że c<sub>Ag</sub> jest równe stężeniu jonów kompleksowych [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Postęp reakcji x wynosi tyle, ile powstało kompleksu  $x = c_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] \approx 0,00667 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Ponieważ osad AgCl nie ma być wytrącony, to taki bilans jest uzasadniony i  $c_{\text{Ag}} \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ .

Ze wzoru na stałą trwałości kompleksu mamy:

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta[\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{0,00667}{10^{7,40} \cdot 2,65 \cdot 10^{-9}}} = 0,317 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Na końcu należy zauważyć, że dodawany amoniak zużywany jest również na wytworzenie [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Ponieważ  $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 2x$ , mamy:

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,3173 + 2 \cdot 0,00667 = 0,331 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Współczynnik dwa przed stężeniem soli kompleksowej wynika z faktu, że na wytworzenie jednego mola kompleksu potrzebne są dwa mole amoniaku. Tak więc całkowita liczba moli amoniaku wyniesie:

$$n = c_{\text{NH}_3} \cdot V = 0,331 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,150 \text{ dm}^3 = 0,0496 \text{ mol} \approx 0,050 \text{ mol}$$

Do obliczeń wzięliśmy objętość końcową, bo to w tym właśnie, końcowym roztworze musimy zapewnić właściwe stężenie amoniaku.

**Odpowiedź:** Aby zapobiec wytrąceniu  $\text{AgCl}$  do roztworu  $\text{AgNO}_3$  należy dodać  $0,050 \text{ mol NH}_3$ .

## 8.4.8 Rozwiązywanie zagadnień prowadzących do równań wyższego rzędu

Wyrażenia występujące w zagadnieniach związanych ze stanami równowagi dosyć często prowadzą do równań będących wielomianami rzędu wyższego niż dwa. O ile dla wielomianu stopnia trzeciego istnieją wzory (choć są bardzo skomplikowane i mało godne polecenia) umożliwiające napisanie gotowego rozwiązania, o tyle dla wielomianów wyższego rzędu tego typu wzory analityczne nie istnieją. Problem obliczania stężeń równowagowych jest jednak dosyć szczególny, gdyż wiadomo, że rozwiązanie na pewno istnieje, a poza tym musi spełniać warunek narzucany przez stechiometrię. A więc stężenia muszą być liczbami dodatnimi, a poza tym nie można przekraczać maksymalnych ilości bilansowo dostępnych w układzie. Problem jest więc lepiej określony niż w matematyce dla dowolnych wielomianów.

Jeżeli w układzie występuje tylko jedna reakcja chemiczna, to ułożenie odpowiedniego równania nie nastręcza trudności. Najprościej do równania na stałą równowagi wpisać stężenia początkowe skorygowane o przebieg reakcji poprzez postęp reakcji  $c_i = c_i^0 + \nu_i x$ . Jedyną niewiadomą jest postęp reakcji  $x$ . Znalazienie miejsca zerowego otrzymanego wielomianu umożliwia obliczenie wszystkich stężeń w stanie równowagi. Jest wiele metod numerycznego rozwiązywania tego typu zagadnień (metoda bisekcji, *regula falsi*, metoda stycznych Newtona, itp.). Omówimy krótko tylko jedną z nich.

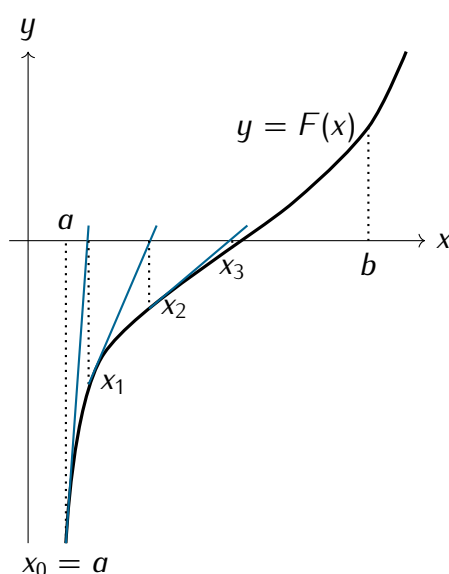
**Metoda Newtona** (zwana metodą stycznych) polega na dochodzeniu do rozwiązania równania  $F(x) = 0$  poprzez kolejne przybliżenia. Zasada polega na tym, że przybliżamy pochodną w punkcie  $x_1$  za pomocą ilorazu różnicowego:

$$F'(x_1) \approx \frac{F(x_2) - F(x_1)}{x_2 - x_1}$$

Szukamy  $x_2$  będącego miejscem zerowym funkcji  $F(x)$ . Podstawiając  $F(x_2) = 0$ , otrzymamy:

$$x_2 \approx x_1 + \frac{-F(x_1)}{F'(x_1)}$$

Tak więc mając przybliżone rozwiązanie  $x_1$  możemy obliczyć lepsze przybliżenie rozwiązania  $x_2$ . Teraz możemy podstawić to rozwiązanie  $x_2$  w miejsce  $x_1$  i obliczyć kolejne, jeszcze lepsze przybliżenie rozwiązania ( $x_3$ ). Kontynuując ten proces otrzymujemy liczby  $x_i$  coraz mniej



różniące się od siebie i w końcu otrzymujemy odpowiednio dokładne rozwiązanie. Odpowiedni wzór iteracyjny wygląda więc następująco ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ):

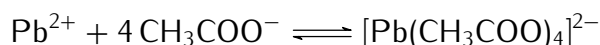
$$x_{i+1} \approx x_i - \frac{F(x_i)}{F'(x_i)} \quad (8.3)$$

W zagadnieniach chemicznych szereg ten na ogół jest zbieżny do właściwego rozwiązania już dla wartości  $n$  od 3 do 6. Jako przybliżenie początkowe  $x_1$ , jeżeli  $x$  oznacza stężenie, zwykle można przyjąć zero lub połowę wartości maksymalnie osiągalnej w układzie, wynikającej z bilansu moli. Szczegóły dotyczące tej metody np. warunki zbieżności szeregu, warunki istnienia jednego rozwiązania itp. zawierają akademickie podręczniki z matematyki lub metod numerycznych i nie będą tu omawiane.

**Przykład 8.20: Obliczenia dla układów złożonych, wymagające rozwiązania równania rzędu wyższego niż dwa.**

Oblicz stężenia równowagowe wszystkich substancji obecnych w roztworze zawierającym sumarycznie  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i  $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

**Rozwiązanie:** W roztworze, w wyniku dysocjacji powyższych soli, mamy obecne jony  $\text{Pb}^{2+}$  oraz  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , które biorą udział w reakcji tworzenia kompleksu:



Stała trwałości tego kompleksu wynosi:  $\beta = 25,7$ . Napiszmy wyrażenie na stałą równowagi:

$$\beta = \frac{[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^4}$$

Założmy, że powstało  $x$  moli produktu. Z definicji postępu reakcji mamy:

$$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 0 + x \quad [\text{Pb}^{2+}] = 0,01 - x \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 4x$$

Wartości te podstawmy do wzoru na stałą równowagi. Otrzymamy następujący wielomian:

$$(0,01 - x)(0,50 - 4x)^4 \cdot 25,7 = x$$

Równanie to można uprościć do pierwszego stopnia zakładając albo że  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 4x \approx 0,500$ , albo że  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0,500 - 4 \cdot 0,01 = 0,460$ . Otrzymujemy wówczas odpowiednio:

$$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 6,14 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad \text{lub} \quad [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 5,35 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Rozważmy obecnie dokładne rozwiązanie bez tych uproszczeń. Utwórzmy z podanego wielomianu funkcję  $F(x)$ , która w przypadku podstawienia równowagowej wartości  $x$  będzie dawała zero:

$$F(x) = x - (0,01 - x)(0,50 - 4x)^4 \cdot 25,7$$

Teraz musimy tylko znaleźć miejsce zerowe tego wielomianu. Zastosujmy iteracyjną metodę stycznych Newtona (wzór 8.3), która (w przypadku znalezienia się blisko rozwiązania) daje bardzo szybką zbieżność.

Obliczmy pochodną (stosując wzór na pochodną iloczynu):

$$F'(x) = 1 - 25,7 \left( (-1) \cdot (0,50 - 4x)^4 + (0,01 - x) \cdot 4 \cdot (0,5 - 4x)^3 \cdot (-4) \right)$$

Oczywiście, jeżeli komuś jest wygodniej, można wykonać mnożenia zawarte w nawiasach i sprowadzić wielomian do postaci  $F(x) = 6579,2x^5 - 3355,39x^4 + 649,696x^3 - 57,568x^2 + 3,12025x - 0,0160625$ , który jest łatwiej różniczkować.

Teraz pozostaje tylko znalezienie startowego przybliżenia  $x_1$ . Właściwie prawie zawsze można rozpocząć z  $x = 0$ . Jeśli jest to miejsce zerowe pochodnej, to bierzemy np. połowę wielkości maksymalnej  $x$ . W naszym przypadku z bilansu ołowiu widać, że  $x \leq 0,01$ . Prześledźmy zbieżność procesu dla: a)  $x_1 = 0$  b)  $x_1 = 0,005$ . Wartości liczbowe zaokrąglono do 6 miejsc dziesiętnych

$i$	$x_i$	$F(x_i)$	$F'(x_i)$
a)			
1	0,000 000	$-1,606\,250 \cdot 10^{-2}$	2,477 750
2	0,006 483	$1,916\,968 \cdot 10^{-3}$	2,481 091
3	0,005 710	$-5,234\,385 \cdot 10^{-6}$	2,480 865
4	0,005 712	$9,059\,504 \cdot 10^{-8}$	2,480 865
5	0,005 712	$-1,564\,400 \cdot 10^{-9}$	2,480 865
b)			
1	0,005 000	$-1,821\,315 \cdot 10^{-3}$	2,480 616
2	0,005 734	$5,569\,960 \cdot 10^{-5}$	2,480 872
3	0,005 712	$-9,387\,595 \cdot 10^{-7}$	2,480 865
4	0,005 712	$1,621\,774 \cdot 10^{-8}$	2,480 865
5	0,005 712	$-2,800\,576 \cdot 10^{-10}$	2,480 865

Jak widać, niezależnie od punktu startowego, po czterech krokach iteracyjnych uzyskujemy identyczne rozwiązanie  $x = 0,005\,712$ .

Teraz już możemy łatwo obliczyć stężenia równowagowe:

$$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = x = 0,005\,71 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 - x = 0,004\,29 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 4x = 0,477\,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Odpowiedź:** W stanie równowagi stężenie jonów  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,004\,29 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,477\,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a związku kompleksowego  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 0,005\,71 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

W tym przykładzie stała kompleksowania jest niewielka, co uwidacznia się w stopniu skompleksowania jonów ołowiu wynoszącym 57,1% – pozostałe 42,9% jonów  $\text{Pb}^{2+}$  nie tworzy kompleksu.

Jak widać uzyskany wynik leży pomiędzy wynikami uzyskanymi w wyniku uproszczeń podanymi powyżej. Nie zawsze jednak wiadomo jak dobrze będą spełniane poczynione założenia przed wykonaniem obliczeń i jak wpłyną na jakość otrzymanego rozwiązania. W obliczeniach praktycznych można posłużyć się programowalnym kalkulatorem, programem Microsoft Excel lub witryną WolframAlpha.

## 8.5 Zadania

### Wzory i nazewnictwo prostych związków kompleksowych

1. Dokończ i zbilansuj poniższe równania reakcji oraz nazwij powstały związek kompleksowy:

- a)  $\text{CuCl}_2 + \text{NaCl} \longrightarrow$
- b)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow$
- c)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \longrightarrow$
- d)  $\text{BiI}_3 + \text{KI} \longrightarrow$
- e)  $\text{AgCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow$
- f)  $\text{FeF}_3 + \text{HF} \longrightarrow$

2. Nazwij poniższe związki i jony kompleksowe:

- a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- b)  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- c)  $[\text{MnBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$
- d)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
- e)  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$
- f)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
- g)  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$
- h)  $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{edta})]$

3. Napisz wzory poniższych związków i jonów kompleksowych:

- a) anion tetrahydroksocynkanowy(II)
- b) kation heksaaminaniklu(II)
- c) siarczan(VI) heksaakwachromu(III)
- d) tetrajodortęcian(II) sodu
- e) tetraakwabis(octano)otów(II)
- f) bis(siarczano(VI))wapnian amonu
- g) heksacyjanożelazian(II) żelaza(III) i potasu
- h) heksafluorofosforan(V) tetrapirydynamiedzi(I)

## Stała trwałości kompleksu

4. Oblicz stężenie molowe jonów cynku w roztworze tetracyjanocynkanu(II) potasu,  $K_2[Zn(CN)_4]$ , o stężeniu  $0,0333 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
5. Oblicz stężenie molowe jonów  $K^+$  i  $Fe^{2+}$  w roztworze  $K_4[Fe(CN)_6]$  o stężeniu  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
6. Oblicz stężenie molowe jonów  $Fe^{3+}$  i  $CN^-$  w roztworze  $K_3[Fe(CN)_6]$  o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
7. Oblicz stężenie jonów  $SCN^-$  obecnych w roztworze  $K_2[Fe(SCN)_5]$  o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz stopień dysocjacji jonu kompleksowego na jony proste.
8. Oblicz stężenie amoniaku obecnego w roztworze  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$  o stężeniu  $0,0333 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
9. Oblicz stężenie molowe wszystkich jonów znajdujących się w roztworze  $K_3[Cu(CN)_4]$  o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Zaniedbaj hydrolizę jonów cyjankowych.
10. Oblicz stężenie molowe jonów  $Ni^{2+}$  w roztworze uzyskanym poprzez zmieszanie  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $Ni(NO_3)_2$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $90,0 \text{ cm}^3$  roztworu KCN o takim samym stężeniu.
11. W  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu KSCN o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  rozpuszczono  $100 \text{ mg}$  AgSCN. Pomiar za pomocą elektrody jonoselektywnej wykazał, że stężenie wolnych jonów  $Ag^+$  wynosi  $6,00 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Ile wynosi logarytm stałej tworzenia kompleksu  $[Ag(SCN)_2]^-$  w tych warunkach?
12. Oblicz stężenie amoniaku obecne w roztworze  $[Zn(NH_3)_4]SO_4$  o stężeniu  $0,0250 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
13. Oblicz stężenie molowe jonów  $Hg^{2+}$  w roztworze uzyskanym poprzez zmieszanie  $20,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $Hg(NO_3)_2$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  z  $80,0 \text{ cm}^3$  roztworu KI o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
14. Jakie powinno być całkowite końcowe stężenie jonów jodkowych w roztworze zawierającym początkowo  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $HgCl_2$ , aby po dodaniu KI stężenie jonów  $Hg^{2+}$  spadło do  $10^{-24} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
15. Ile gramów tiosiarczanu sodu należy dodać do  $200 \text{ cm}^3$  roztworu azotanu(V) ołowiu(II) o stężeniu  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby stężenie jonów  $Pb^{2+}$  w roztworze wynosiło  $1,00 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ?
16. Zmieszano  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $Fe_2(SO_4)_3$  o stężeniu  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $100 \text{ cm}^3$  roztworu KCN o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz stężenia jonów  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $CN^-$  i  $SO_4^{2-}$  w tak uzyskanym roztworze.

## Zależność między rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności

17. Oblicz stężenie molowe jonów  $Ag^+$  obecnych w nasyconym roztworze  $Ag_2SO_4$ .
18. Oblicz stężenie molowe jonów  $Ag^+$  obecnych w nasyconym roztworze  $Ag_3PO_4$ . Zaniedbaj hydrolizę jonów fosforanowych.
19. Oblicz stężenie molowe jonów  $Mg^{2+}$  obecnych w nasyconym roztworze  $MgNH_4PO_4$ .
20. Oblicz stężenia molowe jonów obecnych w nasyconym roztworze kalomelu.



21. Oblicz iloczyn rozpuszczalności  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , jeżeli wiadomo, że w  $200\text{ cm}^3$  wody rozpuszcza się  $0,100\text{ mg}$  tej soli. Zaniedbaj hydrolizę jonów fosforanowych.
22. Oblicz pH nasyconego roztworu wodorotlenku wapnia.
23. Oblicz pH nasyconego roztworu wodorotlenku miedzi(II).

### Efekt wspólnego jonu

24. Oblicz, ile razy rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$  w roztworze  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o stężeniu  $0,0500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  jest mniejsza od rozpuszczalności w wodzie.
25. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Ag}^+$  obecnych w roztworze  $\text{K}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,167\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  nasyconym  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
26. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Ag}^+$  obecnych w roztworze  $\text{K}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  nasyconym  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Zaniedbaj hydrolizę jonów fosforanowych.
27. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  obecnych w roztworze  $\text{KCl}$  o stężeniu  $0,500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  nasyconym  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .
28. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Mg}^{2+}$  obecnych w roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  nasyconym  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Zaniedbaj hydrolizę jonów fosforanowych.
29. Do  $200\text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  dodano  $100\text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $5,40\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz ile  $\text{mg}$  jonów  $\text{Mg}^{2+}$  pozostanie w roztworze.
30. Oblicz rozpuszczalność octanu srebra w roztworze  $\text{CH}_3\text{COOK}$  o stężeniu  $0,500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Wynik podaj w  $\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$ .
31. Do  $100\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $0,100\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $50\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaCl}$  o stężeniu  $0,500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Czy wytrąci się osad  $\text{PbCl}_2$ ?
32. Oblicz ile miligramów  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  należy dodać do  $200\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,100\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , aby zaczął wytrącać się osad  $\text{PbCl}_2$ .
33. Do  $90,0\text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$  dodano  $10,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $0,100\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{PbSO}_4$ .
34. Do  $50,0\text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$  dodano  $150,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KF}$  o stężeniu  $0,267\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{CaF}_2$ .
35. Do  $50,0\text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{AgCl}$  dodano  $150,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{K}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,0267\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Zaniedbaj hydrolizę jonów fosforanowych.
36. Do  $50,0\text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{SrSO}_4$  dodano  $1,04\text{ mg}$   $\text{BaCl}_2$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{BaSO}_4$ .

## Wytrącanie z mieszaniny, strącanie frakcyjne

37. Roztwór zawiera po  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  KI, KBr i KCl. Do roztworu tego dodawano stężony roztwór  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Oblicz zakresy stężeń jonów ołowiu niezbędne do strącenia  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  i  $\text{PbCl}_2$ . Zaniedbaj efekt rozcieńczenia.
38. Roztwór zawiera po  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Do roztworu tego dodawano stężony roztwór KF. Oblicz jaki procent jonów ołowiu ulegnie wytrąceniu w postaci  $\text{PbF}_2$  w punkcie, w którym zostanie przekroczony iloczyn rozpuszczalności dla  $\text{BaF}_2$ . Zaniedbaj efekt rozcieńczenia.
39. Roztwór zawiera  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{AgNO}_3$ ,  $0,0500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i  $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$   $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Do roztworu tego dodawano kroplami stężony roztwór HCl. Oblicz zakresy stężeń jonów chlorowych, w którym będzie następowało wytrącenie  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AgCl}$  i  $\text{PbCl}_2$ . Zaniedbaj efekt rozcieńczenia.

## Wpływ pH na rozpuszczalność osadów elektrolitów

40.  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu zawiera  $0,0100 \text{ mol}$  chlorku baru,  $0,0100 \text{ mol}$  chlorku wapnia i  $0,0400 \text{ mol}$  szczawianu potasu. Oblicz zakres stężeń jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ , w którym wytrąci się selektywnie z tego roztworu osad szczawianu wapnia.
41. Oblicz rozpuszczalność octanu srebra w roztworze  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o stężeniu  $2,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Wynik podaj w  $\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ . Jakie będzie pH otrzymanego roztworu?
42. Oblicz ile mg  $\text{AgCN}$  rozpuści się w  $250 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Załóż, że stała dysocjacji kwasowej  $\text{HCN}$  w tych warunkach wynosi  $K_a = 6,20 \cdot 10^{-10}$ .
43. Oblicz rozpuszczalność  $\text{CaF}_2$  (w  $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ ) w roztworze o  $\text{pH} = 2$ .
44. Oblicz, ile  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  można dodać do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COOK}$  o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  zanim zaczną wytrącać się osady octanu srebra.
45. Roztwór  $\text{AgNO}_3$  nasycono siarkowodorem. Po wytrąceniu  $\text{Ag}_2\text{S}$  równowagowe stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  wynosiło  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Ag}^+$  pozostałych w roztworze.
46. Do wodnego roztworu  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dodano HCl. Całkowite (bilansowe) stężenie szczawianów wynosiło  $0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a równowagowe stężenie jonów hydroniowych  $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  obecnych w tym roztworze. Dla jakiego stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  rozpocznie się wytrącanie  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  z tego roztworu?
47. Roztwór  $\text{ZnSO}_4$  nasycono siarkowodorem. Po wytrąceniu  $\text{ZnS}$  równowagowe pH wynosiło 2,00. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Zn}^{2+}$  pozostałych w roztworze.
48. Oblicz rozpuszczalność  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$  i  $\text{ZnS}$  w roztworze HCl o stężeniu  $0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Wykorzystaj dane z Tab. A.3.
49. Oblicz rozpuszczalność  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (w  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ) w roztworze o  $\text{pH} = 2$ . Wyznacz masę srebra obecnego w  $1,00 \text{ dm}^3$  tego roztworu (w mg).

50.  $250\text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $3,60\text{ g Fe(NO}_3)_2$  nasyciono siarkowodorem. Oblicz graniczną wartość pH tego roztworu, po przekroczeniu której wytrąci się osad  $\text{FeS}$ . Wykorzystaj dane z Tab. A.3.
51.  $1,00\text{ dm}^3$  roztworu zawiera  $0,0200\text{ mol MnSO}_4$  i  $0,500\text{ mol CH}_3\text{COOH}$ . Oblicz czy wytrąci się osad  $\text{MnS}$  po nasyceniu tego roztworu siarkowodorem.

### Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów

52. Do  $50,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CuSO}_4$  o stężeniu  $0,0200\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $25,0\text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,560\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{Cu(OH)}_2$ .
53. Do  $20,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{CdSO}_4$  o stężeniu  $0,0500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $80,0\text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,125\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{Cd(OH)}_2$ .
54. Do  $50,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,100\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $50,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaCl}$  o stężeniu  $0,150\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, jakie powinno być całkowite stężenie molowe amoniaku w roztworze, aby nie wytrącił się osad  $\text{AgCl}$ .
55. Do  $66,7\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,0600\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $33,3\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaCl}$  o stężeniu  $0,180\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  oraz  $100\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $0,500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{AgCl}$ .
56. Do  $20,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NiSO}_4$  o stężeniu  $0,0500\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $80,0\text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,125\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, czy wytrąci się osad  $\text{Ni(OH)}_2$ .
57. Do  $66,7\text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  dodano  $33,3\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaCl}$  o stężeniu  $0,1861\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz, jakie powinno być całkowite stężenie molowe amoniaku w roztworze, aby nie wytrącił się osad  $\text{AgCl}$ .
58. W roztworze, w którym w stanie równowagi znajduje się stały  $\text{AgCl}$  oraz kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , stężenie nieskompleksowanego  $\text{NH}_3$  wynosi  $0,0158\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz stężenie roztworu amoniaku użytego do roztworzenia  $\text{AgCl}$ , a także ile razy rozpuszczalność  $\text{AgCl}$  w tym roztworze jest większa od rozpuszczalności tej soli w wodzie dejonizowanej.
59. Do  $2,30\text{ g}$  stałego  $\text{AgCl}$  dodano  $200\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_3$  o nieznanym stężeniu. Oblicz stężenie tego roztworu amoniaku, stopień dysocjacji kompleksu oraz procent soli, który uległ roztworzeniu, jeżeli wiadomo, że stężenie jonu  $\text{Ag}^+$  wynosi  $1,00 \cdot 10^{-8}\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
60. Do  $50,0\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{ZnCl}_2$  o stężeniu  $0,0200\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $50,0\text{ cm}^3$  roztworu amoniaku o stężeniu  $0,200\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Oblicz ile gramów chlorku amonu należy dodać, aby nie wytrącił się osad  $\text{Zn(OH)}_2$ . Zaniedbaj zmianę objętości roztworu po dodaniu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Rozwiązywanie zagadnień prowadzących do równań wyższego rzędu

61. Oblicz stężenie molowe wolnych jonów tiocyjanianowych oraz stopień dysocjacji  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$  dla wodnego roztworu tego kompleksu o stężeniu  $0,100\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ . Załóż, że stała trwałości kompleksu  $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$   $\beta = 20,0$ .

62. Do  $1,00 \text{ dm}^3$  roztworu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  dodano  $0,400 \text{ mol}$  KSCN. Oblicz stężenie molowe jonów  $\text{Co}^{2+}$  oraz stopień dysocjacji kompleksu. Załóż wartość stałej trwałości kompleksu  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$   $\beta = 100$ .
63. Oblicz stopień dysocjacji kompleksu i stężenie amoniaku obecne w roztworze  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  o stężeniu  $1,00 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ .

## 8.6 Odpowiedzi

W odpowiedziach podano wyniki możliwie dokładne (uzyskane dzięki metodom numerycznym). W związku z powyższym wyniki obliczeń, w których stosowane są dodatkowe uproszczenia mogą się od nich nieznacznie różnić.

- $\text{CuCl}_2 + 2 \text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$   
tetrachloromiedzian(II) sodu
  - $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4 \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$   
wodorotlenek tetraaminamiedzi(II)
  - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$   
heksahydroksochromian(III) potasu
  - $\text{BiI}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{K}[\text{BiI}_4]$   
tetrajodobizmutan(III) potasu
  - $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$   
chlorek diaminasrebra(I)
  - $\text{FeF}_3 + 3 \text{HF} \longrightarrow \text{H}_3[\text{FeF}_6]$   
kwas heksafluorożelazowy(III)
- kation tetraaminakobaltu(II)
  - anion tetrahydroksoglinianowy
  - anion diakwatetrabromomanganianowy(II)
  - heksakarbonylochrom(o)
  - triaminatrichlorokobalt(III)
  - bis(szczawiano)miedzian(II) amonu
  - azotan(V) tris(etYLENODIAMINA)cynku(II)
  - wersenianowapnian sodu
- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
  - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$
  - $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$
  - $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$
  - $\text{FeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - $[\text{Cu}(\text{py})_4][\text{PF}_6]$
- $[\text{Zn}^{2+}] = 7,56 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{K}^+] = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,23 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{Fe}^{3+}] = 6,59 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{CN}^-] = 3,95 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{SCN}^-] = 0,112 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $\alpha = 2,23 \%$
- $[\text{NH}_3] = 2,02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{K}^+] = 0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{Cu}^+] = 1,14 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{CN}^-] = 4,58 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{Ni}^{2+}] = 2,59 \cdot 10^{-29} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $\log \beta = 8,70$
- $[\text{NH}_3] = 9,53 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{Hg}^{2+}] = 1,94 \cdot 10^{-28} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{I}^-] + [\text{HgI}_4^{2-}] = 0,212 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 2[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] = 0,0682 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2,16 \text{ g}$
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0,0667 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4,66 \cdot 10^{-42} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{CN}^-] = 0,267 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- $[\text{Ag}^+] = 0,0288 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

18.  $[Ag^+] = 1,28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
19.  $[Mg^{2+}] = 6,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
20.  $[Hg_2^{2+}] = 6,80 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, [Cl^-] = 1,36 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
21.  $K_{sp} = 4,27 \cdot 10^{-29}$
22.  $pH = 12,33$
23.  $pH = 7,57$  (należy uwzględnić autodysocjację wody)
24.  $\frac{So(H_2O)}{So(Fe_2(SO_4)_3)} = 1,44 \cdot 10^4$
25.  $[Ag^+] = 8,27 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
26.  $[Ag^+] = 5,63 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
27.  $[Hg_2^{2+}] = 5,04 \cdot 10^{-18} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
28.  $[Mg^{2+}] = 5,01 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
29.  $m_{Mg} = 0,0487 \text{ mg}$
30.  $So \cdot M = 643 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$
31. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 1,85 \cdot 10^{-3} > K_{sp} = 1,70 \cdot 10^{-5}$
32.  $m_{Pb(NO_3)_2} = 112 \text{ mg}$
33. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 5,04 \cdot 10^{-5} > K_{sp} = 2,53 \cdot 10^{-8}$
34. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 5,62 \cdot 10^{-5} > K_{sp} = 3,46 \cdot 10^{-11}$
35. osad nie wytrąci się, ponieważ  $Q = 7,37 \cdot 10^{-19} < K_{sp} = 8,91 \cdot 10^{-17}$
36. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 5,86 \cdot 10^{-8} > K_{sp} = 5,00 \cdot 10^{-10}$
37. osad  $PbI_2$  będzie się wytrącał, gdy  $[Pb^{2+}] > 9,79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , następnie osad  $PbBr_2$  będzie się wytrącał, gdy  $[Pb^{2+}] > 0,0661 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a osad  $PbCl_2$  wytrąci się gdy  $[Pb^{2+}] > 0,170 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
38. wytrąci się 82,1% jonów  $Pb^{2+}$
39. osad  $Hg_2Cl_2$  będzie się wytrącał, gdy  $[Cl^-] > 7,93 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , następnie osad  $AgCl$  będzie się wytrącał, gdy  $[Cl^-] > 1,77 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , a osad  $PbCl_2$  wytrąci się gdy  $[Cl^-] > 0,0184 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
40.  $0,0201 < [H_3O^+] < 0,693 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
41.  $So = 7,29 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}, pH = 3,10$
42.  $m = 1,24 \text{ mg}$
43.  $So = 1,18 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$
44.  $V = 5,39 \text{ cm}^3$
45.  $[Ag^+] = 7,75 \cdot 10^{-17} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
46.  $[C_2O_4^{2-}] = 5,83 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, [Ca^{2+}] = 3,98 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
47.  $[Zn^{2+}] = 2,00 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
48.  $So(PbS) = 1,2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, So(CdS) = 3,2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, So(ZnS) = 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
49.  $So = 7,07 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, m_{Ag} = 153 \text{ mg}$
50.  $pH = 2,44$
51. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 230 < K = 3 \cdot 10^{-7}$  (patrz uwaga w dodatku A.3)
52. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 2,53 \cdot 10^{-17} > K_{sp} = 2,00 \cdot 10^{-20}$
53. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 9,76 \cdot 10^{-11} > K_{sp} = 2,19 \cdot 10^{-14}$
54.  $c_{NH_3} = 1,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
55. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 5,42 \cdot 10^{-10} > K_{sp} = 1,77 \cdot 10^{-10}$
56. osad wytrąci się, ponieważ  $Q = 5,54 \cdot 10^{-9} > K_{sp} = 5,50 \cdot 10^{-16}$
57.  $c_{NH_3} = 0,699 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
58.  $c_{NH_3} = 0,0179 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \frac{So(r-r)}{So(H_2O)} = 79,2$
59.  $c_{NH_3} = 0,301 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \alpha = 5,65 \cdot 10^{-5} \%, \frac{m_{AgCl,d}}{m_{AgCl,c}} = 22,1 \%$

60.  $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,839 \text{ g}$

62.  $[\text{Co}^{2+}] = 3,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \alpha = 33,9 \%$

61.  $c_{\text{SCN}^-} = 0,326 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \alpha = 81,5 \%$

63.  $\alpha = 23,8 \%, [\text{NH}_3] = 9,52 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

# Dodatek A

## Stałe fizykochemiczne

### A.1 Stałe kwasowości

Tab. A.1: Stałe kwasowości wybranych kwasów Brønsteda dla  $I = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Kwas	$pK_a$	Kwas	$pK_a$	Kwas	$pK_a$	Kwas	$pK_a$
HCOOH	3,745	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,352	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,148	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10,640
CH <sub>3</sub> COOH	4,757	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10,329	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,199	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,610
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,865	HCN	9,360	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,350	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	9,870
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,190	HN <sub>3</sub>	4,720	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,990	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,580
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,252	H <sub>2</sub> S	7,000	HF	3,140	trisH <sup>+</sup>	8,060
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,266	HS <sup>-</sup>	12,920	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,244	tricineH <sup>+</sup>	8,150

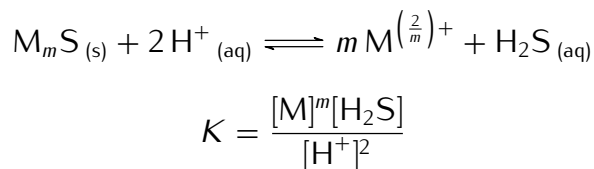
### A.2 Iloczynny rozpuszczalności

Tab. A.2: Wykładniki stężeniowych iloczynów rozpuszczalności dla  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $I = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Wzór	$pK_{sp}$	Wzór	$pK_{sp}$	Wzór	$pK_{sp}$	Wzór	$pK_{sp}$
AgCH <sub>3</sub> COO	2,712	BaCrO <sub>4</sub>	9,932	Fe(OH) <sub>2</sub>	16,31	PbBr <sub>2</sub>	5,180
AgBr	12,27	BaF <sub>2</sub>	6,735	Fe(OH) <sub>3</sub>	38,55	PbCl <sub>2</sub>	4,770
AgCl	9,752	BaSO <sub>3</sub>	9,301	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	22,19	PbCO <sub>3</sub>	12,80
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11,95	BaSO <sub>4</sub>	9,967	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17,90	PbF <sub>2</sub>	7,481
AgCN	16,22	CaCO <sub>3</sub>	8,474	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	28,28	PbI <sub>2</sub>	8,009
AgI	16,07	CaF <sub>2</sub>	10,46	Hgl <sub>2</sub>	28,54	Pb(OH) <sub>2</sub>	15,30
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,27	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,299	KClO <sub>4</sub>	1,979	PbSO <sub>4</sub>	7,597
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16,05	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	8,634	MgF <sub>2</sub>	10,29	SrCO <sub>3</sub>	9,252
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,921	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	32,68	Mg(OH) <sub>2</sub>	11,25	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,301
Al(OH) <sub>3</sub>	33,70	CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	4,503	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	12,60	SrF <sub>2</sub>	8,523
AlPO <sub>4</sub>	18,20	CdCO <sub>3</sub>	12,00	Mn(OH) <sub>2</sub>	12,80	SrSO <sub>4</sub>	6,463
BaCO <sub>3</sub>	8,588	Cd(OH) <sub>2</sub>	13,66	NiCO <sub>3</sub>	6,886	ZnCO <sub>3</sub>	9,836
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,100	Cu(OH) <sub>2</sub>	19,70	Ni(OH) <sub>2</sub>	15,26	Zn(OH) <sub>2</sub>	16,52

### A.3 Rozpuszczalność siarczków

Dla obliczania rozpuszczalności siarczków w kwasach ( $\text{pH} < 5$ ) lepsze wyniki uzyskuje się w oparciu o stałe równowagi roztwarzania:



Wynika to m.in. z trudności eksperymentalnych i teoretycznych w wyznaczaniu drugiej stałej dysocjacji kwasu siarkowodorowego. Każda zmiana stałych kwasowości  $H_2S$  wymaga również korekty iloczynów rozpuszczalności wszystkich siarczków. Do wyznaczenia i stosowania stałych podanych w Tab. A.3 nie trzeba znać wartości  $K_{a1}$  i  $K_{a2}$  dla  $H_2S$ .

Tab. A.3: Stężeniowe stałe równowagi roztwarzania siarczków w kwasach dla  $I = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

Wzór	$K$	Wzór	$K$	Wzór	$K$	Wzór	$K$
CdS	$8 \cdot 10^{-7}$	FeS	$6 \cdot 10^2$	MnS (zielony)	$3 \cdot 10^7$	Ag <sub>2</sub> S	$6 \cdot 10^{-30}$
CuS	$6 \cdot 10^{-16}$	PbS	$3 \cdot 10^{-7}$	HgS (czarny)	$2 \cdot 10^{-32}$	ZnS (sfaleryt)	$2 \cdot 10^{-4}$

#### Uwaga!

Ponieważ  $K$  jest stałą reakcji roztwarzania, to aby osad się wytrącił musi zostać spełniony warunek  $Q < K$ .

### A.4 Stałe tworzenia związków kompleksowych

Tab. A.4: Logarytmy stężeniowych skumulowanych stałych tworzenia  $\beta$  dla  $I = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .

CN <sup>-</sup>	log $\beta$	NH <sub>3</sub>	log $\beta$	X <sup>-</sup>	log $\beta$	Pozostałe	log $\beta$
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	21,51	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	7,40	[FeF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	11,86	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	34,29
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	22,96	[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	6,92	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	5,62	[Pb(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	14,18
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	30,30	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	5,31	[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	15,71	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	12,62
[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	42,04	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	35,20	[Hgl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	30,40	[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	13,46
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	35,40	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	12,59	[Pbl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	4,61	[Pb(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	6,40
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	43,60	[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	19,30	[Ag(SCN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	8,93	[Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	4,02
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	31,79	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8,49	[Fe(SCN) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	6,40	[Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,41
[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	16,72	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	9,06				



# Dodatek B

## Układ okresowy pierwiastków

1																		18
1	1,01 <b>1H</b> wodor (2,20)																	4,00 <b>2He</b> hel
2	6,94 <b>3Li</b> lit (0,98)	9,01 <b>4Be</b> beryl (1,57)	<div>przybliżona masa atomowa, u</div> <div>liczba atomowa</div> <div>(elektroujemność Paulinga)</div> <div>63,55</div> <div><b>29Cu</b></div> <div>miedź</div> <div>(1,90)</div> <div>[ ] największy znany izotop</div> <div><b>symbol</b></div> <div>nazwa (<i>brak nazwy polskiej</i>)</div>										13	14	15	16	17	20,18 <b>10Ne</b> neon
3	22,99 <b>11Na</b> sód (0,93)	24,30 <b>12Mg</b> magnez (1,31)											26,98 <b>13Al</b> glin (1,61)	28,09 <b>14Si</b> krzem (1,90)	30,97 <b>15P</b> fosfor (2,19)	32,06 <b>16S</b> siarka (2,58)	35,45 <b>17Cl</b> chlor (3,16)	39,95 <b>18Ar</b> argon
4	39,10 <b>19K</b> potas (0,82)	40,08 <b>20Ca</b> wapń (1,00)	44,96 <b>21Sc</b> skand (1,36)	47,87 <b>22Ti</b> tytan (1,54)	50,94 <b>23V</b> wanad (1,63)	52,00 <b>24Cr</b> chrom (1,66)	54,94 <b>25Mn</b> mangan (1,55)	55,84 <b>26Fe</b> żelazo (1,83)	58,93 <b>27Co</b> kobalt (1,88)	58,69 <b>28Ni</b> nikiel (1,91)	63,55 <b>29Cu</b> miedź (1,90)	65,41 <b>30Zn</b> cynk (1,65)	69,72 <b>31Ga</b> gal (1,81)	72,64 <b>32Ge</b> german (2,01)	74,92 <b>33As</b> arsen (2,18)	78,96 <b>34Se</b> selen (2,55)	79,90 <b>35Br</b> brom (2,96)	83,80 <b>36Kr</b> krypton (3,00)
5	85,47 <b>37Rb</b> rubid (0,82)	87,62 <b>38Sr</b> stront (0,95)	88,91 <b>39Y</b> itr (1,22)	91,22 <b>40Zr</b> cyrkon (1,33)	92,91 <b>41Nb</b> niob (1,60)	95,94 <b>42Mo</b> molibden (2,16)	[98] <b>43Tc</b> technet (1,90)	101,07 <b>44Ru</b> ruten (2,20)	102,91 <b>45Rh</b> rod (2,28)	106,42 <b>46Pd</b> pallad (2,20)	107,87 <b>47Ag</b> srebro (1,93)	112,41 <b>48Cd</b> kadm (1,69)	114,82 <b>49In</b> ind (1,78)	118,71 <b>50Sn</b> cyna (1,96)	121,76 <b>51Sb</b> antymon (2,05)	127,60 <b>52Te</b> tellur (2,10)	126,90 <b>53I</b> jod (2,66)	131,29 <b>54Xe</b> ksenon (2,60)
6	132,91 <b>55Cs</b> cez (0,79)	137,33 <b>56Ba</b> bar (0,89)	*	178,49 <b>72Hf</b> hafn (1,30)	180,95 <b>73Ta</b> tantal (1,50)	183,84 <b>74W</b> wolfram (2,36)	186,21 <b>75Re</b> ren (1,90)	190,23 <b>76Os</b> osm (2,20)	192,22 <b>77Ir</b> iryd (2,20)	195,08 <b>78Pt</b> platyna (2,28)	196,97 <b>79Au</b> złoto (2,54)	200,59 <b>80Hg</b> rtęć (2,00)	204,38 <b>81Tl</b> tal (1,62)	207,2 <b>82Pb</b> ołów (2,33)	208,98 <b>83Bi</b> bismut (2,02)	[209] <b>84Po</b> polon (2,00)	[210] <b>85At</b> astat (2,20)	[222] <b>86Rn</b> radon
7	[223] <b>87Fr</b> frans (0,70)	[226] <b>88Ra</b> rad (0,89)	**	[267] <b>104Rf</b> rutherford	[268] <b>105Db</b> dubn	[271] <b>106Sg</b> seaborg	[270] <b>107Bh</b> bohr	[269] <b>108Hs</b> has	[278] <b>109Mt</b> meitner	[281] <b>110Ds</b> darmsztadt	[281] <b>111Rg</b> roentgen	[285] <b>112Cn</b> kopernik	[286] <b>113Nh</b> <i>nihonium</i>	[289] <b>114Fl</b> flerow	[289] <b>115Mc</b> <i>moscovium</i>	[293] <b>116Lv</b> liwermor	[294] <b>117Ts</b> <i>tennessine</i>	[294] <b>118Og</b> <i>oganesson</i>
<div>pierwiastki opisane chłonne nieaktywne</div>			*	138,91 <b>57La</b> lantan (1,10)	140,12 <b>58Ce</b> cer (1,12)	140,91 <b>59Pr</b> prazeodym (1,13)	144,24 <b>61Nd</b> neodym (1,14)	[145] <b>62Pm</b> promet (1,13)	150,36 <b>63Sm</b> samar (1,17)	151,96 <b>64Eu</b> europ (1,20)	157,25 <b>65Gd</b> gadolin (1,20)	158,93 <b>67Tb</b> terb (1,10)	165,50 <b>68Dy</b> dysproz (1,22)	164,93 <b>69Ho</b> holm (1,23)	167,26 <b>70Er</b> erb (1,24)	168,93 <b>71Tm</b> tul (1,25)	173,04 <b>72Yb</b> iterb (1,10)	174,97 <b>73Lu</b> lutet (1,27)
<div>pierwiastki opisane chłonne nieaktywne</div>			**	[227] <b>89Ac</b> aktyn (1,10)	232,04 <b>90Th</b> tor (1,30)	231,04 <b>91Pa</b> protaktyn (1,50)	238,03 <b>92U</b> uran (1,38)	[237] <b>93Np</b> neptun (1,36)	[244] <b>94Pu</b> pluton (1,28)	[243] <b>95Am</b> ameryk (1,13)	[247] <b>96Cm</b> kiur (1,28)	[247] <b>97Bk</b> berkel (1,30)	[251] <b>98Cf</b> kaliforn (1,30)	[252] <b>99Es</b> einstein (1,30)	[257] <b>100Fm</b> ferm (1,30)	[258] <b>101Md</b> mendelew (1,30)	[259] <b>102No</b> nobel (1,30)	[262] <b>103Lr</b> lorens (1,30)