WYDANIE
AKTUALNE

CHEMIA

PODRĘCZNIK • LICEUM I TECHNIKUM • ZAKRES ROZSZERZONY

NOWA EDYCJA

1

WSiP

Autorzy: **Anna Czerwińska, Andrzej Czerwiński, Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, Krzysztof Kuśmierczyk**
Autorzy zadań: **Ewa Odrowąż, Elżbieta Szostak** (zadania: s. 59, 60, 91, 92, 141, 142, 179, 180, 241, 242, 301, 302)

Podręcznik dopuszczony do użytku szkolnego przez ministra właściwego do spraw oświaty i wychowania i wpisany do wykazu podręczników przeznaczonych do kształcenia ogólnego do nauczania chemii, na podstawie opinii rzeczoznawców:
prof. dr. hab. Bogusława Wiłkomirskiego, dr Jolanty Grażyny Sawickiej, dr. Marka Gumkowskiego.
Etap edukacyjny: III
Typ szkoły: szkoła ponadpodstawowa (liceum ogólnokształcące i technikum)
Zakres kształcenia: rozszerzony
Rok dopuszczenia: 2022
Numer ewidencyjny w wykazie: 1015/1/2022/z1
Podręcznik wpisany do wykazu podręczników MEiN dopuszczonych do użytku szkolnego, uwzględniających podstawę programową kształcenia ogólnego określoną w rozporządzeniu z dnia 30 stycznia 2018 (Dz. U. poz. 467 oraz z 2020 r. poz. 1248 i z 2021 r., poz. 1537).

© Copyright by Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne
Warszawa 2019, 2022

Wydanie II zm. (2025)

ISBN: 978-83-02-21488-2 – podręcznik w formie elektronicznej
ISBN: 978-83-02-22931-2 – podręcznik w formie papierowej

Opracowanie merytoryczne i redakcyjne: **Danuta Roman, Anna Żułtowska**
Opracowanie graficzne podsumowań: **Zespół**
Redakcja językowa: **Zespół**
Redakcja techniczna: **Agnieszka Przystańska**
Projekt okładki: **Ewa Pawińska, Hanna Michalska-Baran, Marta Staniszewska**
Projekt graficzny: **Hanna Michalska-Baran**
Projekt infografik i wykonanie: **Krzysztof Płuciennik, Eugeniusz Osipczuk**
Opracowanie graficzne: **Krzysztof Płuciennik, Eugeniusz Osipczuk, Marta Staniszewska**
Fotoedycja: **Ignacy Składowski**
Skład i łamanie: **Verde, Kraków**

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne Spółka Akcyjna
00-807 Warszawa, Aleje Jerozolimskie 96
KRS: 0000595068
Infolinia: 801 220 555
www.wsip.pl
Wyprodukowano w Polsce

Spis treści

Jak korzystać z podręcznika 5
Powtórz wiedzę ze szkoły podstawowej 6
Szkolne laboratorium chemiczne 8

Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna
1. Liczba atomowa i liczba masowa 12
2. Masa atomowa i masa cząsteczkowa 18
3. Mol i masa molowa 22
4. Wyznaczanie wzoru związku chemicznego 28
5. Molowa interpretacja równania reakcji chemicznej 32
6. Rodzaje promieniowania jądrowego 39
7. Czas połowicznego rozpadu i aktywność promieniotwórcza 45
8. Sztuczne reakcje jądrowe 50

Podsumowanie działu 54
Zadania 57

Struktura elektronowa atomu
9. Prawo okresowości a struktura elektronowa atomu 62
10. Współczesny model atomu 67
11. Konfiguracje elektronowe pierwiastków 73
12. Graficzny zapis konfiguracji elektronowej 77
13. Układ okresowy pierwiastków chemicznych 81

Podsumowanie działu 87
Zadania 89

Wiązania chemiczne
14. Wiązania chemiczne w pierwiastkach 94
15. Wiązania w związkach chemicznych. Elektroujemność 101
16. Wiązanie jonowe 105
17. Wiązanie kowalencyjne w związkach chemicznych 109
18. Wiązanie koordynacyjne 113
19. Kształt cząsteczek związków chemicznych 117
20. Hybrydyzacja orbitali atomowych. Wiązania σ i π 123
21. Oddziaływania międzycząsteczkowe 128

Podsumowanie działu 136
Zadania 139

Roztwory i inne mieszaniny
22. Rodzaje roztworów 144
23. Rozdzielanie składników mieszanin 149
24. Rozpuszczalność 156
25. Stężenie procentowe roztworu 162
26. Stężenie molowe roztworu 167
27. Mieszanie roztworów. Przeliczanie stężeń 172

Podsumowanie działu 176
Zadania 177

Reakcje w roztworach

28. Dysocjacja elektrolityczna 182
29. Teoria Brønsteda i Lowry'ego 187
30. Skala pH. Wskaźniki pH 191
31. Stopień dysocjacji 197
32. Równowagi w roztworach słabych elektrolitów 201
33. Reakcje jonowe 207
34. Hydroliza soli 213
35. Miareczkowanie kwas–zasada 218
36. Równowagi w roztworach substancji trudno rozpuszczalnych 227

Podsumowanie działu 235

Zadania 238

Szybkość reakcji chemicznych, efekty energetyczne i stan równowagi

37. Szybkość reakcji chemicznych 244
38. Wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji chemicznych 250
39. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych 258
40. Katalizatory 263
41. Efekty energetyczne przemian chemicznych 269
42. Entalpia 278
43. Równowaga chemiczna 283
44. Reguła przekory 291

Podsumowanie działu 297

Zadania 299

Zadania powtórzeniowe 303

Odpowiedzi do zadań rachunkowych 310

Tabele 313

Indeks rzeczowy polsko-angielski 322

Układ okresowy pierwiastków chemicznych

JAK KORZYSTAĆ Z PODRĘCZNIKA

Przeczytaj, zrozum, dowiedz się więcej

Jednostką u jest $\frac{1}{12}$ masy atomu izotopu węgla ^{12}C, można zatem sprawdzić, że wynosi ona $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g.

$$\frac{1\,g}{1\,u} = \frac{1\,g}{1{,}66 \cdot 10^{-24}\,g} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

Otrzymany wynik **$6{,}02 \cdot 10^{23}$** nosi nazwę **liczby Avogadra**. Wynika z tego, że w jednym molu (...)

główna część wykładu z wyróżnieniem istotnych treści

Stopień dysocjacji (α) to stosunek liczby moli substancji, które uległy rozpadowi na jony, do całkowitej liczby moli substancji (...)

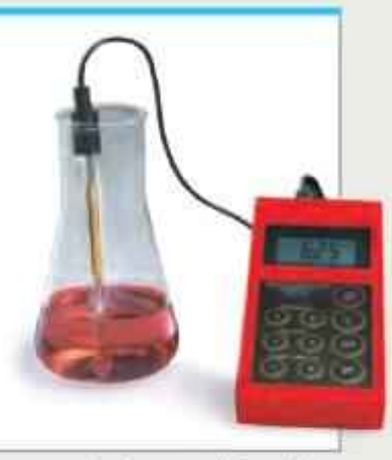
ważne wnioski, prawa oraz definicje

$$pV = nRT$$

wzory

WARTO WIEDZIEĆ

Do pomiarów pH służą przyrządy zwane **pehametrami**. Czujnikiem pehametru jest elektroda, którą zanurza się w badanym roztworze. Na wyświetlaczu odczytuje się wartość pH (...)



interesujące informacje związane z treścią wykładu

DOŚWIADCZENIE 33.1. Reakcja mocnego kwasu z solą słabego kwasu

H_2SO_4

Przygotowanie:

- probówka;
- roztwór węglanu sodu lub węglanu potasu: zmieszajcie w probówce małą porcję tej soli i kilka cm^3 wody destylowanej (...)

doświadczenie, które wykonuje nauczyciel

zmiany i wykreślenia według podstawy programowej 2024

Ćwicz i rozwiązuj zadania

PRZYKŁAD 3.1.

Oblicz masę jednego atomu żelaza w gramach.

Wiadomo, że w molu pierwiastka znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ pojedynczych atomów. Skoro masa atomowa żelaza wynosi 56 u (z układu okresowego), to masa jednego mola żelaza jest równa 56 g.

Wobec tego: $m_{\text{atomu Fe}} = \frac{56\,g}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 9{,}3 \cdot 10^{-23}\,g$ (...)

przykładowo rozwiązane zadania

PYTANIA I ZADANIA

1. Napisz w zeszycie w formie skróconej jonowej równania następujących reakcji przebiegających w roztworach wodnych:

   a) wodorowęglanu potasu z kwasem siarkowym(VI);
   b) glinu z kwasem solnym;
   c) wodorotlenku sodu z chlorkiem żelaza(II).

zadania na zakończenie rozdziału

Uporządkuj swoją wiedzę i sprawdź umiejętności

PODSUMOWANIE DZIAŁU: Atomy...

Liczby opisujące atom



podsumowanie wiadomości – teoria

ZADANIA

1. W pewnym procesie przemysłowym w ciągu jednej godziny wydziela się 30 dm^3 SO_2 – w temperaturze 100 °C i pod ciśnieniem 1013 hPa.
   Oblicz, ile gramów NaOH musi znaleźć się w płuczce służącej do pochłaniania SO_2, jeżeli cały proces trwa 6 godzin.

ćwiczenie umiejętności – zadania

Pamiętaj, by odpowiedzi do wszystkich zadań zamieszczonych w podręczniku zapisywać w zeszycie przedmiotowym.

POWTÓRZ WIEDZĘ ZE SZKOŁY PODSTAWOWEJ

PODZIAŁ MATERII

SUBSTANCJE

proste
(pierwiastki chemiczne)

metale
np. srebro

niemetale
np. tlen

złożone
(związki chemiczne)
np. woda

MIESZANINY SUBSTANCJI

jednorodne
np. stal
(stop żelaza z węglem)

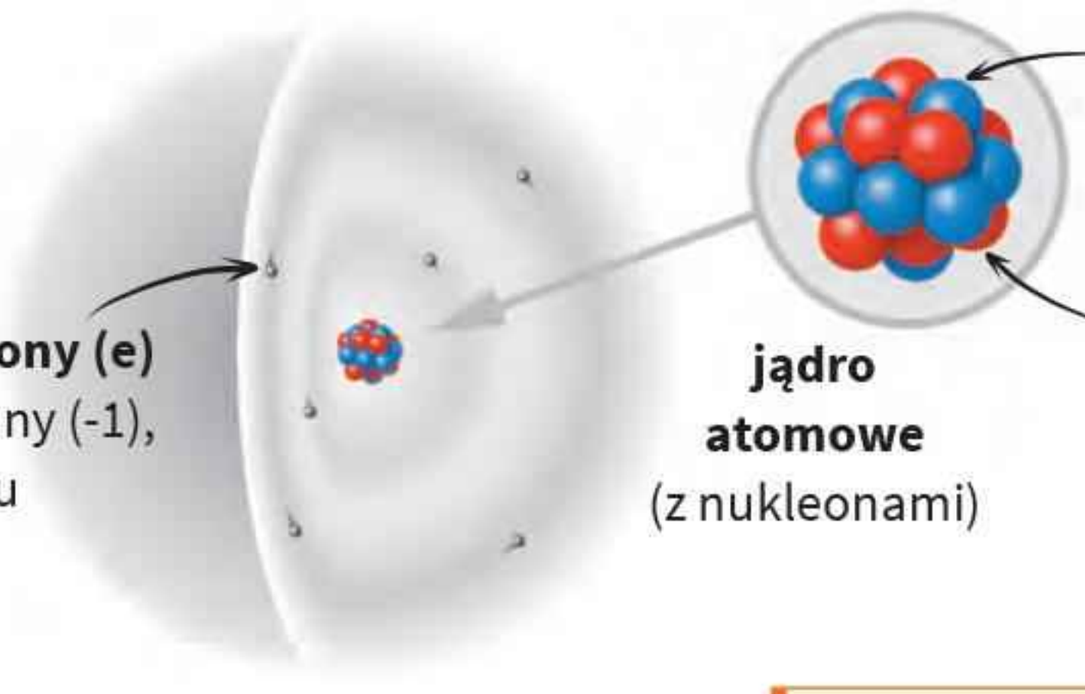

stal

niejednorodne
np. woda z olejem


woda i olej

ATOM to najmniejsza porcja pierwiastka wykazująca jego właściwości chemiczne.

Skład atomu



neutrony (n)
ładunek: obojętny (0),
masa: 1 u

protony (p)
ładunek: dodatni (+1),
masa: 1 u

jądro atomowe
(z nukleonami)

elektrony (e)
ładunek: ujemny (-1),
masa: 1/1840 u

Symboliczny zapis atomu



A = liczba p + liczba n
Z = liczba p = liczba e
A – **Z** = liczba n

IZOTOPY to atomy tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów.

$^{65}_{29}Cu$ $^{63}_{29}Cu$
izotopy miedzi

Układ okresowy pierwiastków jest zbudowany z 7 okresów i 18 grup.

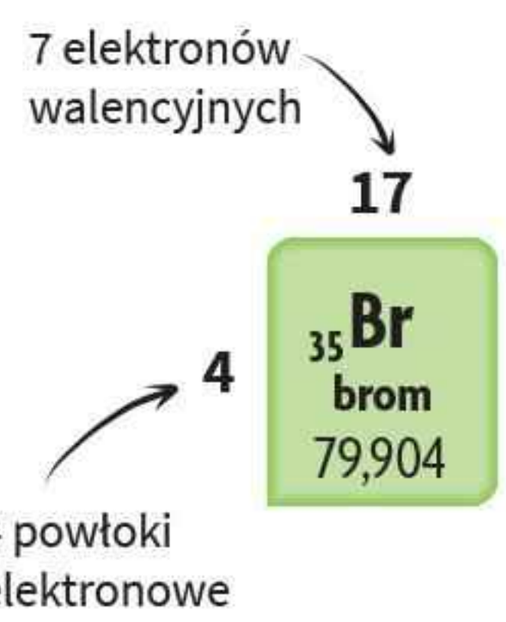
liczba elektronów walencyjnych
(tworzących ostatnią powłokę) w atomach

numer grupy
(dla grup 1. i 2.)

cyfra jedności
w numerze grupy
(dla grup 13.–18.)

liczba powłok elektronowych
w atomach

numer okresu



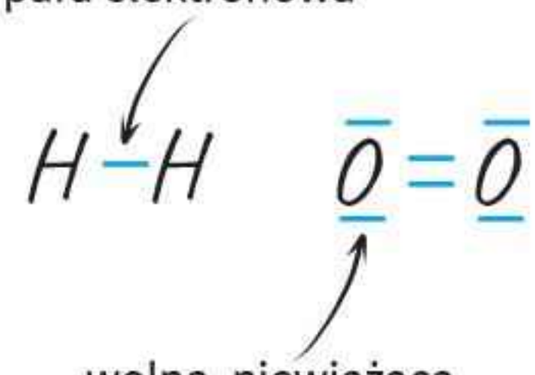
WIĄZANIE CHEMICZNE to oddziaływanie przyciągające między atomami lub jonami.

RODZAJE WIĄZAŃ CHEMICZNYCH

kowalencyjne

Wiązanie, które powstaje w wyniku uwspólnienia elektronów przez atomy niemetali.
Przykłady cząsteczek: H_2, O_2

wspólna, wiążąca para elektronowa

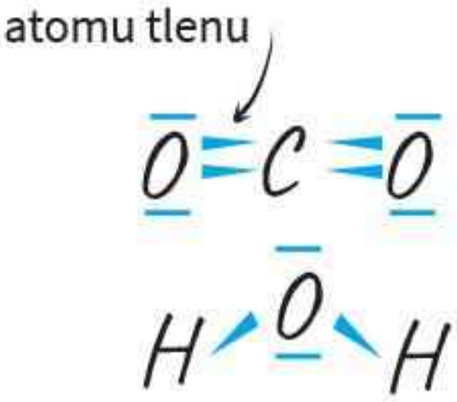


wolna, niewiążąca para elektronowa

kowalencyjne spolaryzowane

Wiązanie, w którym wspólna para elektronowa jest przesunięta w kierunku pierwiastka bardziej elektroujemnego.
Przykłady cząsteczek: H_2O, CO_2

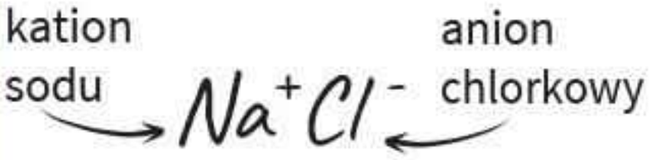
wspólna para elektronowa przesunięta w stronę atomu tlenu



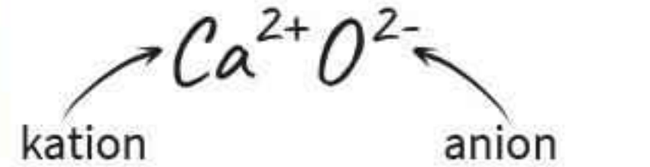
jonowe

Wiązanie, które tworzy się w wyniku przekazania elektronów z atomu metalu do atomu niemetalu. Powstałe jony przyciągają się elektrostatycznie.
Przykłady związków chemicznych: NaCl, CaO

kation sodu — anion chlorkowy

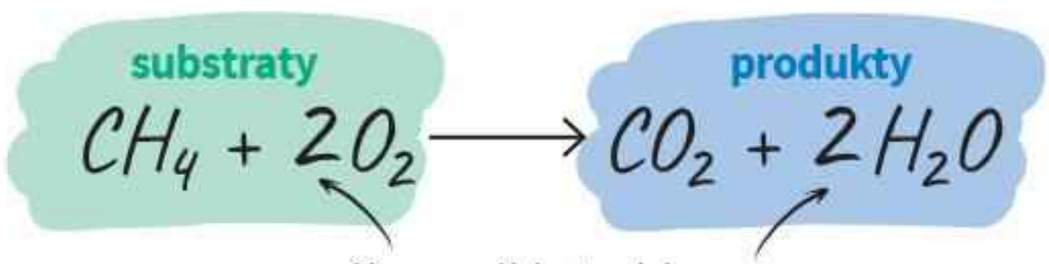


kation wapnia — anion tlenkowy



Interpretacja równania reakcji chemicznej

Jedna cząsteczka metanu reaguje z dwiema cząsteczkami tlenu.



Powstają jedna cząsteczka tlenku węgla(IV) oraz dwie cząsteczki wody.

ROZPUSZCZALNOŚĆ to maksymalna liczba gramów danej substancji, którą można rozpuścić w określonej temperaturze w 100 g rozpuszczalnika.

STĘŻENIE PROCENTOWE (c_p)
– to stosunek masy substancji rozpuszczonej (m_s) do masy roztworu (m_r), wyrażony w procentach.

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\,\%$$

roztwór = rozpuszczalnik + substancja rozpuszczona

Szkolne laboratorium chemiczne

Laboratorium chemiczne to miejsce, w którym można bezpiecznie badać właściwości różnych substancji i przeprowadzać doświadczenia z odczynnikami chemicznymi.





Wyciąg (dygestorium) to niezbędny element wyposażenia laboratorium. Jest to przeszklona szafa podłączona do wentylacji wywiewnej. Wszystkie doświadczenia, w których wydzielają się trujące gazy, takie jak chlor, siarkowodór czy tlenki azotu, należy przeprowadzać pod wyciągiem.



SZKŁO I SPRZĘT LABORATORYJNY

1. lejek
2. statyw z łapą palczastą
3. biureta
4. kolba stożkowa
5. kolby miarowe
6. cylinder miarowy
7. naczynka wagowe
8. pipety jednomiarowe
9. pipety wielomiarowe
10. waga laboratoryjna
11. tryskawka
12. rozdzielacz (wkraplacz)
13. chłodnica
14. probówki
15. termometr
16. palnik
17. trójnóg i siatka ceramiczna
18. sączki
19. łyżka porcelanowa
20. szczypce metalowe
21. szczotka do mycia probówek
22. łopatka
23. krystalizator
24. łapa do probówek
25. szkiełko zegarkowe
26. pęseta
27. moździerz z tłuczkiem
28. parownica
29. okulary ochronne
30. kolba okrągłodenna
31. zlewka z bagietką

PIKTOGRAMY – OZNAKOWANIE SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH



substancja niebezpieczna dla środowiska



substancja łatwopalna



substancja mutagenna, rakotwórcza



substancja utleniająca



substancja wybuchowa



substancja działająca drażniąco, uczulająco



substancja żrąca



substancja toksyczna

KORZYSTANIE Z ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH

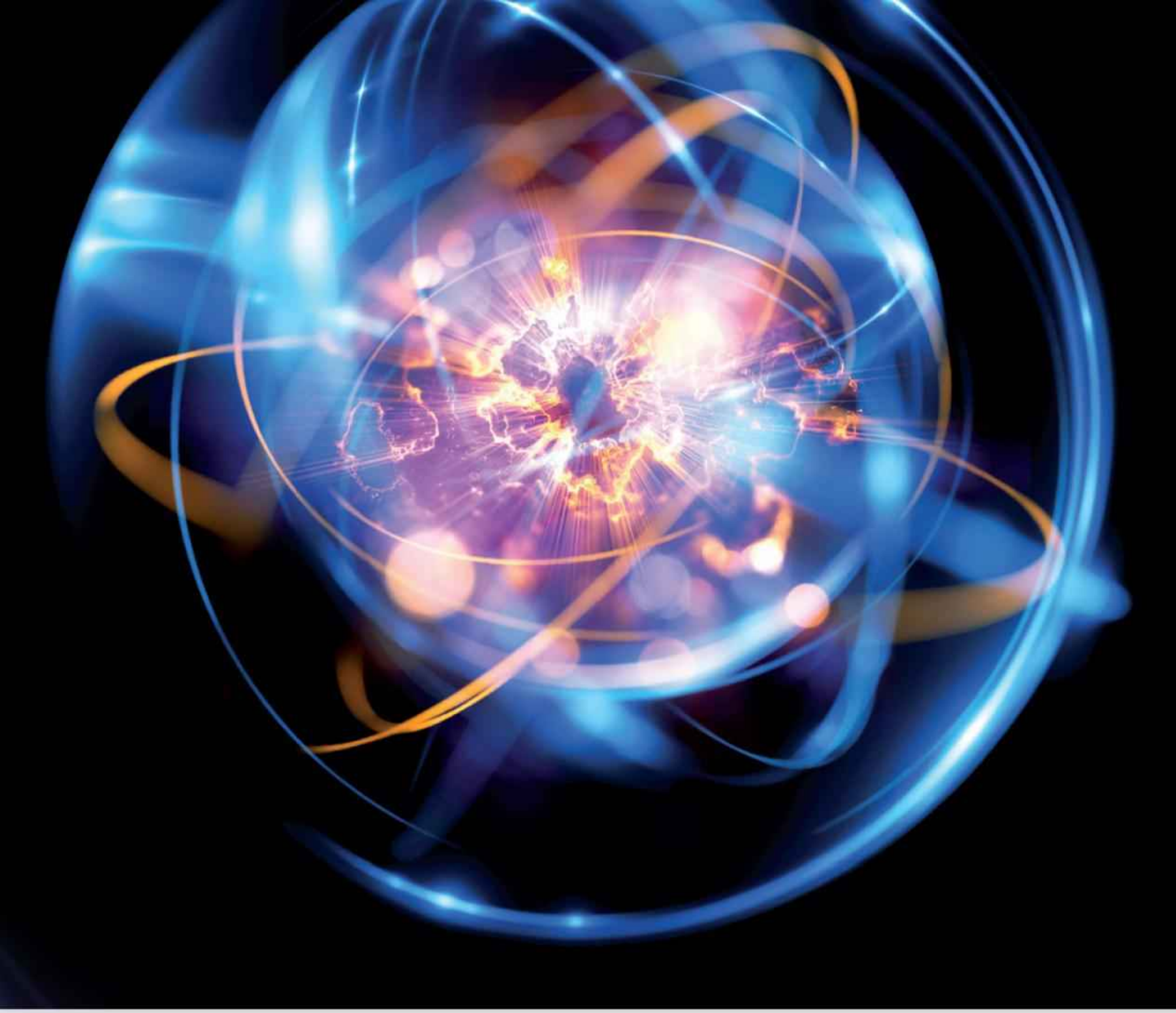
Każdy odczynnik chemiczny ma **Kartę charakterystyki**, zawierającą informacje o jego właściwościach, a także o zagrożeniach, z jakimi wiąże się jego stosowanie. Taka karta jest przechowywana w laboratorium, w którym używa się danego odczynnika, a osoba przygotowująca doświadczenie chemiczne musi bezwzględnie pamiętać o podanych na niej ostrzeżeniach.



ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY W LABORATORIUM CHEMICZNYM

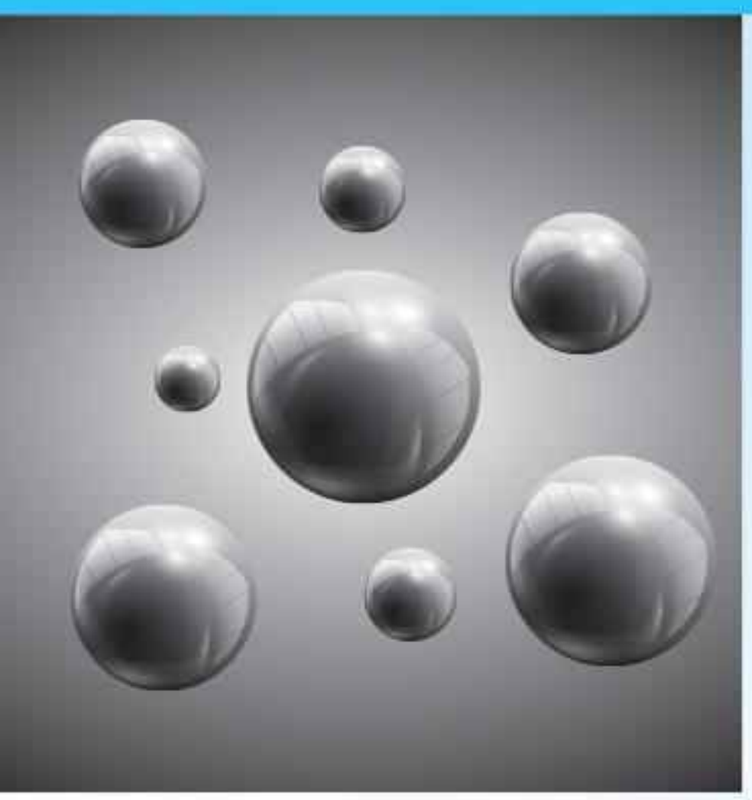
- Podczas pracy w laboratorium bezwzględnie przestrzegaj zaleceń nauczyciela.
- Koniecznie ściśle przestrzegaj instrukcji wykonania ćwiczenia, bez uzgodnienia z nauczycielem nie wprowadzaj zmian w sposobie prowadzenia eksperymentu.
- Sprzęt laboratoryjny stosuj zgodnie z jego przeznaczeniem.
- Odpady chemiczne po zakończeniu doświadczenia umieszczaj w odpowiednich pojemnikach.
- Doświadczenia chemiczne wykonuj w okularach i rękawiczkach ochronnych.





ATOMY, CZĄSTECZKI I STECHIOMETRIA CHEMICZNA

- Liczba atomowa i liczba masowa
- Masa atomowa i masa cząsteczkowa
- Mol i masa molowa
- Wyznaczanie wzoru związku chemicznego
- Molowa interpretacja równania reakcji chemicznej
- Rodzaje promieniowania jądrowego
- Czas połowicznego rozpadu i aktywność promieniotwórcza
- Sztuczne reakcje jądrowe



1. Liczba atomowa i liczba masowa

- Rozmiary atomów
- Liczba atomowa
- Liczba masowa
- Izotopy
- Określanie składu atomów lub jonów

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o cząstkach wchodzących w skład atomów, liczbie atomowej i liczbie masowej.

Rozmiary atomów

Wielkość atomów stanowi poważną przeszkodę przy ich poznawaniu. Właśnie ze względu na swoje niewyobrażalnie małe rozmiary atomy przez tysiące lat pozostawały „w ukryciu" i nawet obecnie kryją w sobie wiele tajemnic. Gdyby chcieć je opisać przy użyciu dobrze znanych jednostek, takich jak centymetry czy gramy, należałoby stosować liczby z mnóstwem zer po przecinku. Na przykład **średnica atomu miedzi wynosi ok. 0,000000032 cm** (tę wartość można zapisać jako $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm lub $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ m), **a jego masa to ok. 0,00000000000000000001 g** (czyli 10^{-22} g). Masa jest skupiona w jądrze atomowym, którego średnica jest ok. 100 000 razy mniejsza od średnicy całego atomu. Żadne rysunki przestawiające model budowy atomu nie mogą oddać tych proporcji, bo gdyby narysować jądro atomowe wielkości owocu czereśni, cały atom powinien mieć rozmiar stadionu piłkarskiego.



▲ Orientacyjna skala wielkości przykładowych obiektów w metrach

Atom

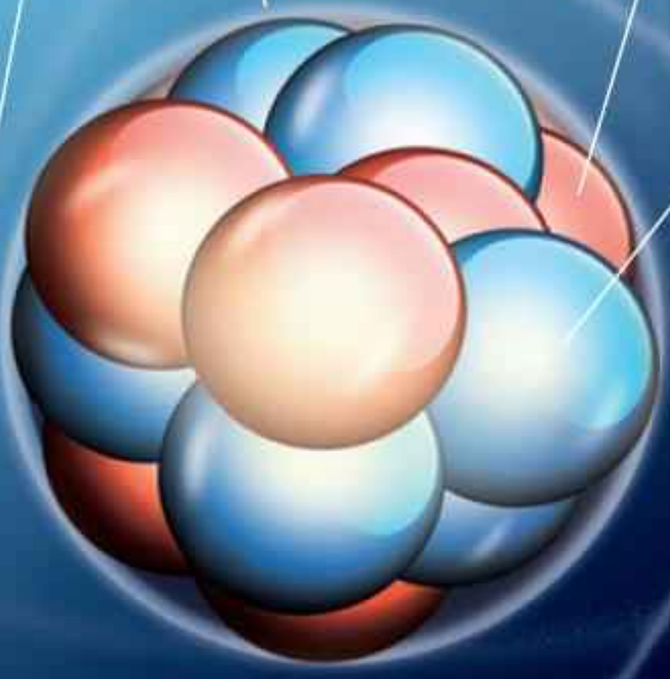
to najmniejsza porcja pierwiastka chemicznego wykazująca jego właściwości chemiczne.

Jądro atomu
– składa się z nukleonów, czyli protonów i neutronów.

Elektron
– ma ładunek ujemny.

Proton
– ma ładunek dodatni.

Neutron
– jest elektrycznie obojętny.



Bezwzględna wartość ładunku protonu i elektronu jest taka sama i wynosi **$1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C.**
Jest to tzw. **ładunek elementarny**.
Względna wartość ładunku protonu wynosi +1, a elektronu −1.

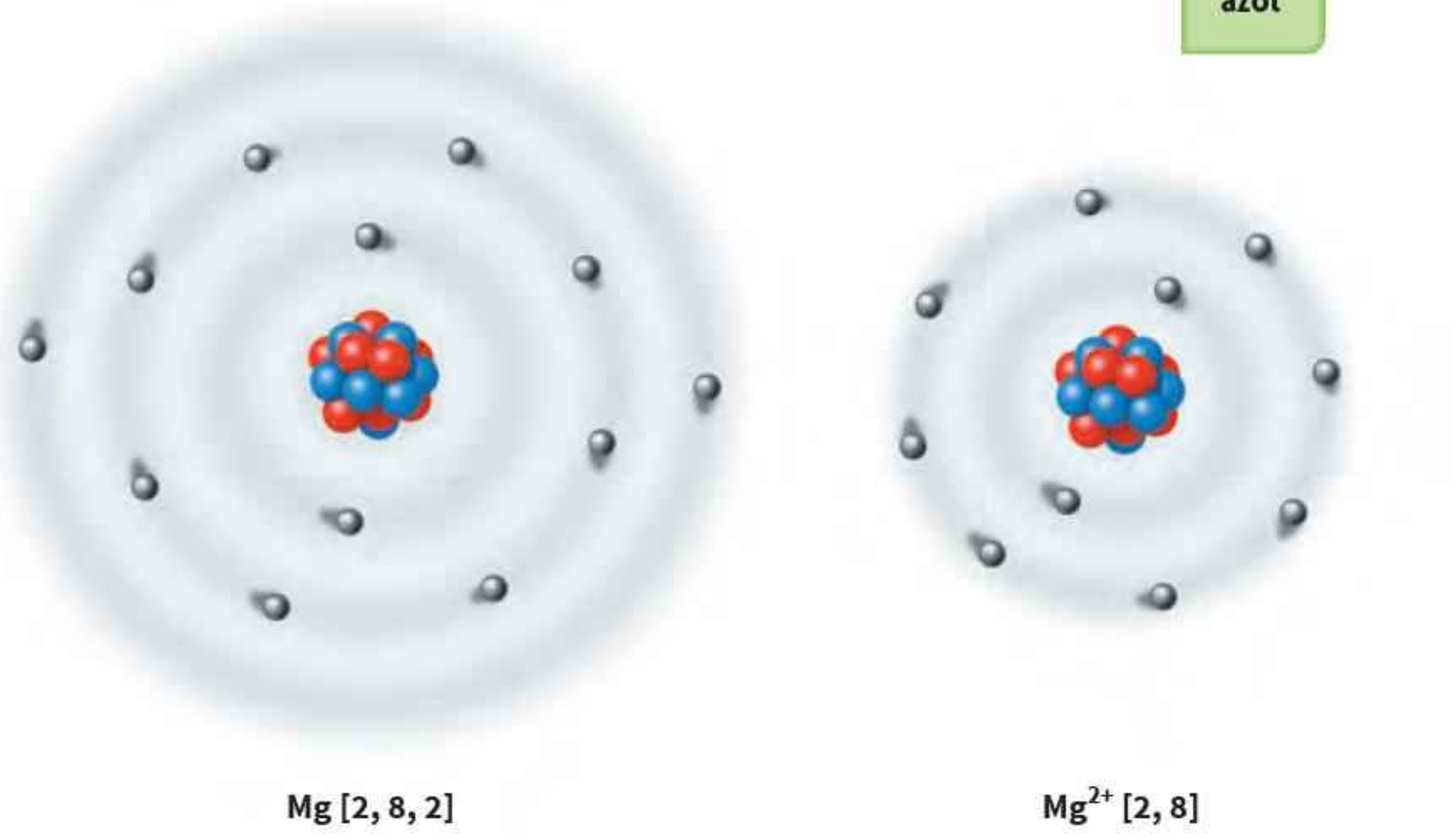
Liczba atomowa

Liczba atomowa pierwiastka, oznaczana literą *Z*, jest liczbą protonów w jego jądrze.

Liczba atomowa jest bardzo ważną wielkością, ponieważ – podobnie jak symbol – jednoznacznie określa pierwiastek. Oznacza to, że atomy zawierające taką samą liczbę protonów w jądrach na pewno są atomami jednego pierwiastka. Na przykład każdy atom, który ma w jądrze 11 protonów, jest atomem sodu i nie może być atomem żadnego innego pierwiastka. A jeżeli wiadomo, że liczba atomowa jakiegoś pierwiastka wynosi np. 88, to musi nim być rad.

Liczba atomowa informuje również o tym, jaka jest wartość dodatniego ładunku jądra i ile elektronów znajduje się w danym atomie, bo jeżeli jest on elektrycznie obojętny, liczba elektronów musi być równa liczbie protonów. Należy jednak pamiętać, że jeżeli atom w trakcie reakcji chemicznej odda lub przyjmie elektrony i stanie się jonem, to liczba elektronów przestanie być równa liczbie protonów w jądrze. Wówczas, żeby ją obliczyć, trzeba wziąć pod uwagę nie tylko liczbę atomową, lecz także ładunek jonu. Na przykład atom magnezu (Mg), którego liczba atomowa wynosi 12, zawiera 12 elektronów, ale jon magnezu Mg^{2+} ma tylko 10 elektronów. Z kolei jon bromkowy Br^- ma o 1 elektron więcej niż atom bromu, czyli liczba elektronów w jonie Br^- wynosi: 35 (liczba atomowa bromu) + 1 = 36.





▲ Modele atomu i jonu magnezu

Liczba masowa

Liczba masowa, oznaczana literą *A*, jest sumaryczną liczbą nukleonów, czyli protonów i neutronów, w danym jądrze.



- suma liczby protonów i liczby neutronów

Masa protonu jest w przybliżeniu równa masie neutronu i wynosi ok. $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g, a masa elektronu jest ok. 1835 razy mniejsza od masy każdego z nukleonów i dlatego elektrony nie są uwzględnione w liczbie masowej.

Tabela 1.1. Cząstki wchodzące w skład atomu

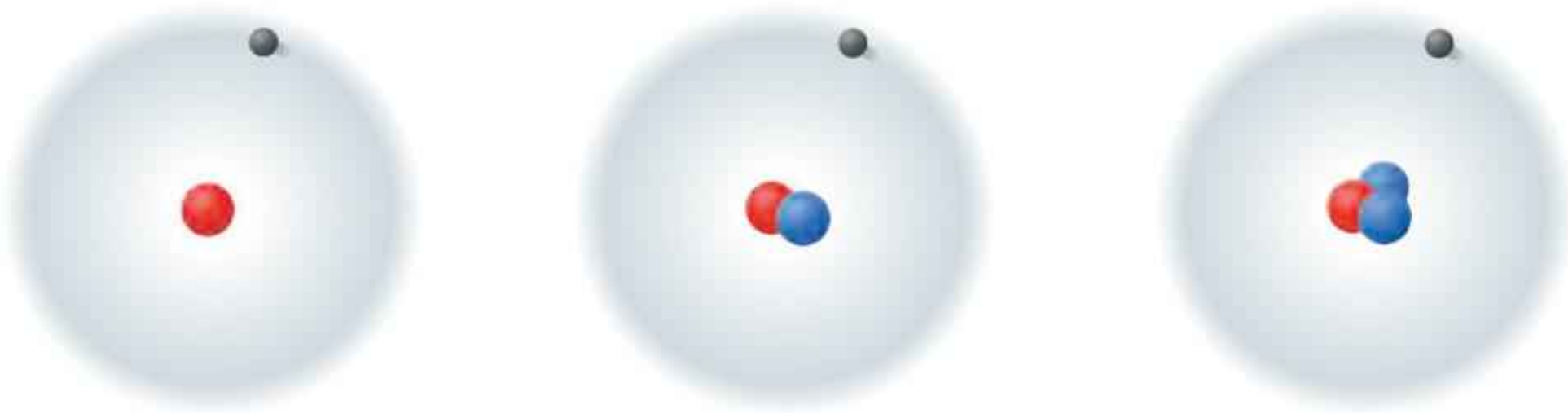
Nazwa cząstki	Symbol cząstki	Ładunek cząstki	Masa cząstki, u	Miejsce w atomie
proton	p	+1	1,00728	jądro atomowe
neutron	n	0	1,00867	jądro atomowe
elektron	e	–1	0,00055	wokół jądra

Izotopy

Liczba masowa, w przeciwieństwie do liczby atomowej, może przybierać różne wartości dla danego pierwiastka, gdyż atomy o tej samej liczbie protonów mogą się różnić liczbą neutronów.

Odmiany pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze nazywa się **izotopami**.

Na przykład większość jąder wodoru nie zawiera neutronów (taki wodór jest nazywany protem), ale w przyrodzie występuje też deuter, którego jądro jest zbudowane z jednego protonu i jednego neutronu, oraz tryt, mający w jądrze oprócz protonu także dwa neutrony.



prot, $^{1}_{1}H$ **deuter, $^{2}_{1}H$ (D)** **tryt, $^{3}_{1}H$ (T)**

▲ Odmiany izotopowe wodoru

Warto zaznaczyć, że tylko izotopy wodoru mają swoje nazwy, a nawet symbole. W celu rozróżnienia izotopów innych pierwiastków podaje się liczbę masową jako górny indeks przed symbolem, np. ^{12}C, ^{13}C.

Ze względu na ogromną różnicę w wielkościach atomu i jądra atomowego obecność dodatkowych neutronów w jądrze nie wpływa na rozmiary całego atomu.
Zjawisko izotopii jest bardzo powszechne – aż 80 % pierwiastków występuje w przyrodzie w postaci mieszaniny izotopów. Zawartość poszczególnych izotopów w takiej naturalnej mieszaninie jest stała, z nielicznymi wyjątkami. Większość pierwiastków ma dwa lub trzy naturalne izotopy, ale niektóre mają ich więcej. Rekordzistką jest cyna, która występuje w przyrodzie w postaci mieszaniny dziesięciu izotopów.

Cyna i jej izotopy





^{112}Sn	^{114}Sn	^{115}Sn	^{116}Sn	^{117}Sn	^{118}Sn	^{119}Sn	^{120}Sn	^{122}Sn	^{124}Sn
1,0 %	0,7 %	0,4 %	14,5 %	7,7 %	24,3 %	8,6 %	32,4 %	4,6 %	5,8 %

Pierwiastek to zbiór atomów, które mają taką samą liczbę atomową, ale mogą się różnić liczbą masową.

Pierwiastki, których wszystkie jądra mają taki sam skład, to m.in. fluor, sód i glin.
Zbiór atomów o takim samym składzie jądra, czyli atomów zawierających tyle samo protonów i tyle samo neutronów, jest nazywany **nuklidem**. (W ścisłym znaczeniu nuklid oznacza jądro o określonym składzie, ale potocznie używa się tego pojęcia w odniesieniu do zbioru całych atomów).
Izotopy są więc nuklidami o takiej samej liczbie atomowej, ale o różnej liczbie masowej.

Określanie składu atomów lub jonów

Jeżeli dla danego atomu jest podana liczba atomowa i liczba masowa, można łatwo określić, ile zawiera on:

- protonów – jest to liczba Z,
- neutronów – jest to różnica liczb $(A - Z)$,
- elektronów – jest to liczba Z.

$$^{A}_{Z}E$$

Skład jądra jonu jest taki sam jak skład odpowiedniego atomu, natomiast liczba elektronów w jonie zależy nie tylko od liczby atomowej Z, ale również od ładunku jonu. W anionie jest ona większa, a w kationie mniejsza niż w obojętnym atomie.

Tabela 1.2. Liczby protonów, neutronów i elektronów w wybranych atomach i jonach

Atom lub jon	Liczba protonów	Liczba neutronów	Liczba elektronów
$^{27}_{13}Al$	13	14	13
$^{23}_{11}Na^{+}$	11	12	10
$^{35}_{16}S^{2-}$	16	19	18
$^{40}_{20}Ca^{2+}$	20	20	18
$^{53}_{24}Cr^{3+}$	24	29	21
$^{127}_{53}I^{-}$	53	74	54

WARTO WIEDZIEĆ

W końcu XIX w. dokonano przełomowych odkryć, które zapoczątkowały długotrwały proces poznawania budowy atomu. Joseph J. Thomson [dżozef dżej tomson] odkrył elektron, a Henri Becquerel [ąri bekerel] z Marią Skłodowską-Curie [kiri] i Piotrem Curie odkryli promieniotwórczość naturalną, czyli radioaktywność. Badania oddziaływań promieniowania emitowanego przez radioaktywne pierwiastki z materią doprowadziły do kolejnych odkryć: w 1911 r. Ernest Rutherford [raderford] przedstawił jądrowy model budowy atomu, a w dalszych latach poznano podstawowe składniki jądra – proton i neutron.

▶ Ernest Rutherford, 1871–1937

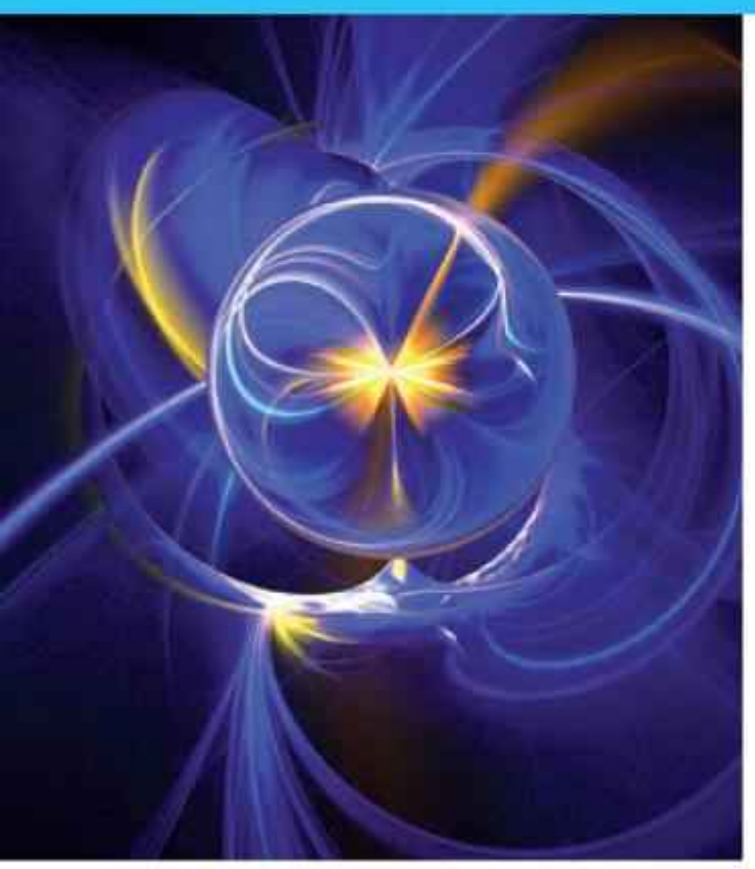


PODSUMOWANIE

- **Liczba atomowa (*Z*)** to liczba protonów w jądrze atomu pierwiastka. Jest ona równa dodatniemu ładunkowi jądra.
- **Liczba masowa (*A*)** to sumaryczna liczba nukleonów, czyli protonów i neutronów.
- **Izotopy** to odmiany pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze.
- **Nuklid** to zbiór atomów o takim samym składzie jądra.
- **Pierwiastek chemiczny** to zbiór atomów, które mają taką samą liczbę atomową, ale mogą mieć różne liczby masowe.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wyjaśnij na przykładzie wodoru lub węgla, na czym polega zjawisko izotopii.
2. Określ, ile protonów, elektronów i neutronów znajduje się w atomach: $^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{65}_{30}Zn$.
3. Podaj liczbę elektronów w następujących jonach: S^{2-}, Cl^{-}, K^{+}, Ca^{2+}.
4. Podaj symbol pierwiastka, który ma w jądrze trzy razy więcej protonów niż atom fluoru.



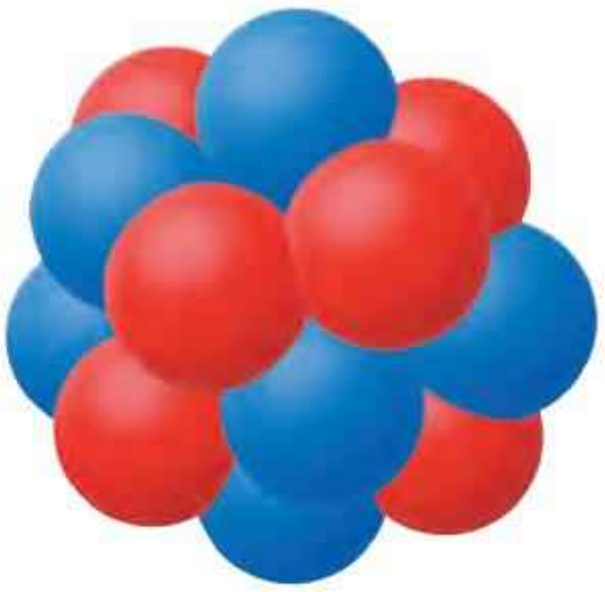
2. Masa atomowa i masa cząsteczkowa

- Jednostka masy atomowej
- Masa atomowa
- Obliczanie składu izotopowego pierwiastków
- Masa cząsteczkowa

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o masie atomowej pierwiastka i masie cząsteczkowej związku chemicznego.

Jednostka masy atomowej

Już w połowie XIX w., a więc wiele lat przed poznaniem budowy atomu, zaczęto wyznaczać **masy atomowe pierwiastków**. Nazywano je względnymi, gdyż były mierzone względem wodoru – najlżejszego pierwiastka. W 1961 r. wprowadzono nową **jednostkę masy atomowej i oznaczono ją literą u** (od angielskiej nazwy *unit* [junit]). **Definiuje się ją jako 1/12 masy atomu izotopu węgla ^{12}C,** czyli atomu, którego jądro składa się z 6 protonów i 6 neutronów ($1\ u = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ g$).



▲ Model jądra izotopu węgla ^{12}C (6 p + 6 n)

Różnica między jednostką wodorową a węglową wynika z faktu, że jądro wodoru $^{1}_{1}H$ jest pojedynczym protonem, niezwiązanym z innymi nukleonami, natomiast 1 unit odpowiada średniej masie nukleonu (protonu i neutronu) związanego w jądrze.

Wzajemne oddziaływania nukleonów są bardzo silne i podczas syntezy jąder atomowych, zachodzącej np. w gwiazdach, część masy łączących się cząstek ulega zamianie na energię (zgodnie ze słynnym równaniem Einsteina $E = mc^2$). Masa wolnego protonu jest więc nieco większa od masy nukleonu związanego w jądrze i dlatego jednostka węglowa okazała się lepsza – wyrażone w niej masy nuklidów są bliższe liczb całkowitych.

Masa atomowa

Wyznaczona doświadczalnie **masa atomowa (m_{at}) jest średnią masą naturalnej mieszaniny izotopów danego pierwiastka.** Wartości mas atomowych (wyrażone w jednostkach u) odczytuje się z układu okresowego lub znajduje w tablicach chemicznych.

Masy atomowe niektórych pierwiastków, np. chloru, miedzi i cynku, znacznie odbiegają od liczb całkowitych. Takie wartości wskazują, że te pierwiastki występują w przyrodzie w postaci mieszanin co najmniej dwóch izotopów.



Nie można jednak na tej podstawie określić, ile jest tych izotopów i jakie są ich liczby masowe. Na przykład naturalny chlor stanowi mieszaninę izotopów ^{35}Cl i ^{37}Cl, miedź składa się z izotopów ^{63}Cu i ^{65}Cu, a cynk ma cztery naturalne, trwałe izotopy: ^{64}Zn, ^{66}Zn, ^{67}Zn i ^{68}Zn.

Wartości mas atomowych większości pierwiastków są bliskie liczbom całkowitym, dlatego w obliczeniach chemicznych często się je przybliża, np. dla sodu do 23 u, dla siarki do 32 u, dla bromu do 80 u. Takie wartości masy atomowej mogą wskazywać, że jeden z izotopów danego pierwiastka występuje w zdecydowanej przewadze, a pozostałe stanowią niewielkie domieszki. Tak jest w rzeczywistości z izotopami siarki, której ponad 95 % stanowi izotop ^{32}S, a cięższe izotopy (głównie ^{34}S) to niecałe 5 %. Taka interpretacja wartości mas atomowych nie jest jednak słuszna ani dla sodu, ani dla bromu. Sód składa się w 100 procentach z atomów ^{23}Na, a brom stanowi mieszaninę izotopów ^{79}Br i ^{81}Br w stosunku bliskim 1 : 1.



Obliczanie składu izotopowego pierwiastków

Podane wyżej przykłady pokazały, że masa atomowa pierwiastka odczytana z układu okresowego nie daje pełnej informacji o jego składzie izotopowym. Jeżeli pierwiastek ma dwa naturalne izotopy, można obliczyć ich zawartość procentową, gdy są znane masy atomowe lub liczby masowe tych izotopów. W celu uproszczenia takich obliczeń zwykle zakłada się, że masa atomowa danego izotopu jest równa jego liczbie masowej.

PRZYKŁAD 2.1.

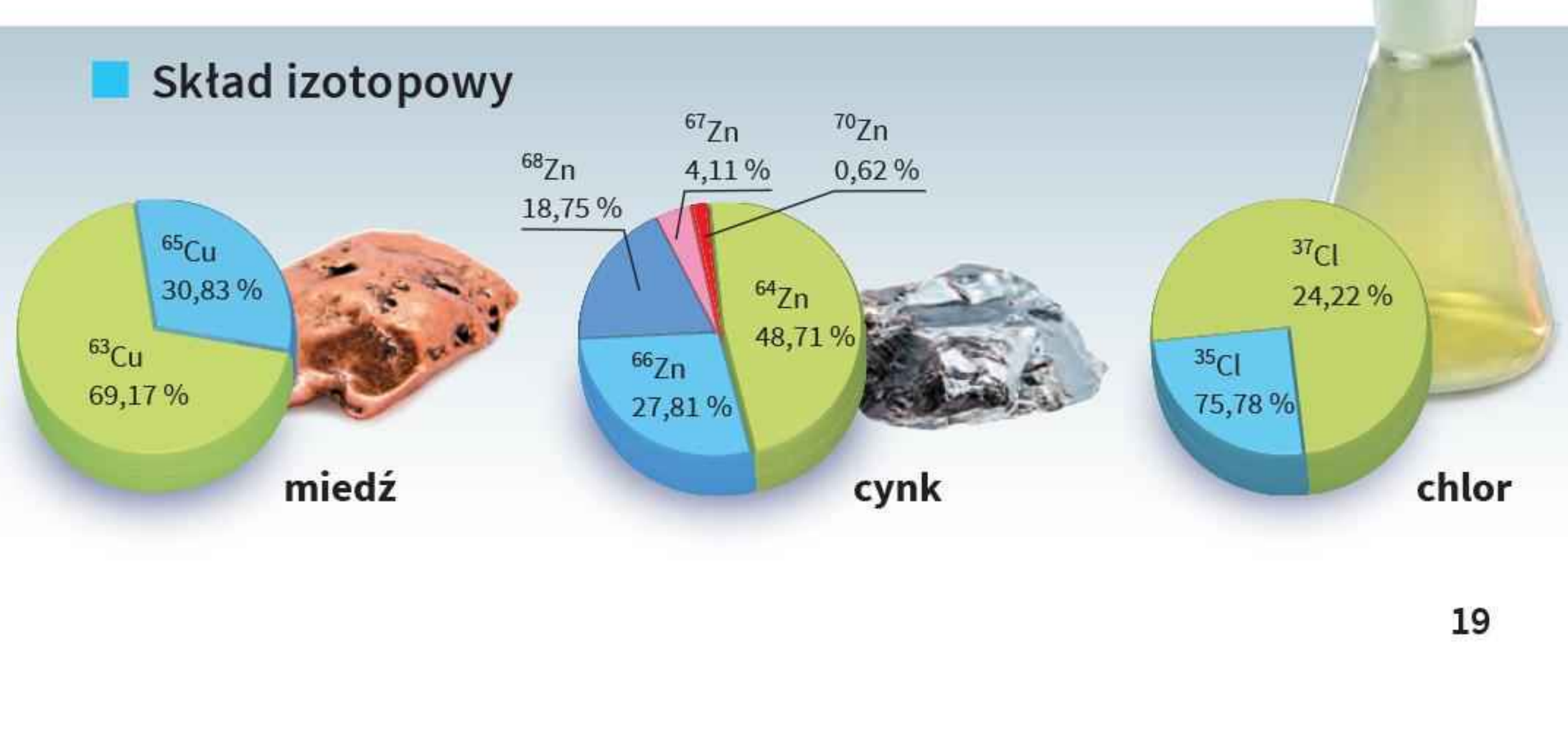
Oblicz zawartość procentową ^{35}Cl w chlorze, jeżeli drugim naturalnym izotopem tego pierwiastka jest ^{37}Cl. Masa atomowa chloru wynosi w przybliżeniu 35,5 u.

Oznaczamy jako x zawartość procentową ^{35}Cl, więc zawartość procentowa ^{37}Cl wynosi $100\ \% - x$.

Układamy równanie:

$$\frac{35 \cdot x + 37 \cdot (100\ \% - x)}{100\ \%} = 35{,}5\ (\text{u}) \text{ i stąd: } x = 75\ \%$$

Odpowiedź: Naturalny chlor zawiera w przybliżeniu 75 % izotopu ^{35}Cl.



Na podstawie znanego składu izotopowego można też obliczyć masę atomową pierwiastka i porównać ją z wartością podaną w układzie okresowym.

PRZYKŁAD 2.2.

Oblicz masę atomową boru, jeżeli wiadomo, że pierwiastek ten stanowi mieszaninę izotopów ^{10}B i ^{11}B występujących w stosunku 1 : 4.

Układamy równanie:

$$\frac{10\ \text{u} + 4 \cdot 11\ \text{u}}{5} = m_{\text{at}} \text{ i stąd: } m_{\text{at}} = 10{,}8\ \text{u}$$

Odpowiedź: Masa atomowa boru wynosi 10,8 u, co jest zgodne z wartością podaną w układzie okresowym (10,811 u).

Masa cząsteczkowa

Pierwiastki takie jak wodór czy chlor tworzą cząsteczki dwuatomowe, ich masy cząsteczkowe są zatem dwa razy większe od ich mas atomowych:

$m_{\text{cz}}H_2 = 2 \cdot m_{\text{at}}H = 2\ \text{u}$

$m_{\text{cz}}Cl_2 = 2 \cdot m_{\text{at}}Cl = 71\ \text{u}$

Obliczanie masy cząsteczkowej związku chemicznego polega na zsumowaniu mas atomowych pierwiastków wchodzących w skład tego związku, np.

$$m_{\text{cz}}CO_2 = m_{\text{at}}C + 2 \cdot m_{\text{at}}O = 44\ \text{u}$$

Tak samo oblicza się masę cząsteczkową bardziej złożonych związków, np. hydratu siarczanu(VI) wapnia $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$:

$$m_{\text{cz}}CaSO_4 \cdot 2\,H_2O = m_{\text{at}}Ca + m_{\text{at}}S + 4 \cdot m_{\text{at}}O + 4 \cdot m_{\text{at}}H + 2 \cdot m_{\text{at}}O = 172\ \text{u}$$

Znajomość mas atomowych i cząsteczkowych pozwala obliczać ważne wielkości, takie jak zawartość pierwiastka w związku chemicznym czy stosunek masowy reagentów.

PRZYKŁAD 2.3.

W rudach żelaza występują m.in. związki o wzorach FeS_2 i $FeCO_3$. **Oblicz, w którym z tych związków zawartość procentowa żelaza jest większa.**

Obliczamy zawartość procentową żelaza w FeS_2:

$$\frac{m_{\text{at}}Fe}{m_{\text{at}}Fe + 2 \cdot m_{\text{at}}S} \cdot 100\ \% = \frac{56\ \text{u}}{56\ \text{u} + 64\ \text{u}} \cdot 100\ \% = 46{,}7\ \%$$

i w $FeCO_3$: $\dfrac{m_{\text{at}}Fe}{m_{\text{at}}Fe + m_{\text{at}}C + 3 \cdot m_{\text{at}}O} \cdot 100\ \% = \dfrac{56\ \text{u}}{56\ \text{u} + 12\ \text{u} + 48\ \text{u}} \cdot 100\ \% = 48{,}3\ \%$

Odpowiedź: Zawartość procentowa żelaza jest nieco większa w $FeCO_3$ niż w FeS_2.

PRZYKŁAD 2.4.

Oblicz, w jakim stosunku masowym żelazo przereaguje z siarką, aby utworzyć FeS.

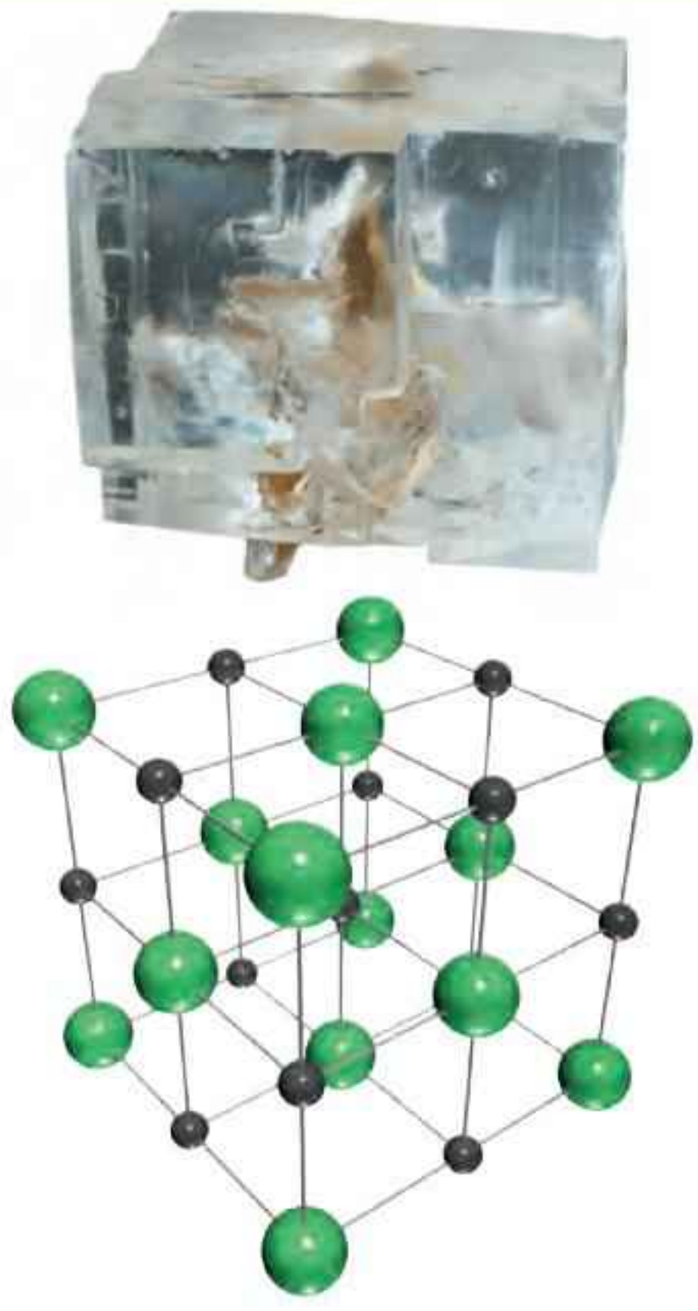
Zapisujemy równanie reakcji: $Fe + S \longrightarrow FeS$, z którego wynika, że jeden atom żelaza reaguje z jednym atomem siarki (taki wniosek możemy też sformułować na podstawie wzoru FeS).

Oznacza to, że stosunek masowy reagentów wynosi: $m_{\text{Fe}} : m_{\text{S}} = m_{\text{at}}Fe : m_{\text{at}}S = 56 : 32 = 7 : 4$.

Odpowiedź: W tej reakcji stosunek masowy żelaza do siarki wynosi 7 : 4.

WARTO WIEDZIEĆ

Trudno jest podać poprawną definicję masy cząsteczkowej. Przez analogię do masy atomowej można byłoby powiedzieć, że masa cząsteczkowa jest to masa cząsteczki związku wyrażona w jednostkach u. Problem jednak polega na tym, że wiele związków chemicznych nie tworzy pojedynczych cząsteczek. Wzór substancji jonowej, np. NaCl, nie oznacza cząsteczki soli, tylko pokazuje, w jakim stosunku występują kationy i aniony w sieci krystalicznej, np. w chlorku sodu jest to stosunek 1 : 1, a w chlorku wapnia 1 : 2. Dlatego w angielskiej literaturze chemicznej masa cząsteczkowa ma dwie nazwy: *molecular mass*, jeżeli dany związek rzeczywiście tworzy cząsteczki, i *formula mass*, gdy są to kryształy jonowe, w których nie ma cząsteczek. *Formula mass* oznacza masę odpowiadającą danemu wzorowi np. NaCl, i oczywiście jest ona liczona tak samo jak *molecular mass*, czyli przez zsumowanie odpowiednich mas atomowych.



▲ Halit i sieć krystaliczna chlorku sodu

PODSUMOWANIE

- **Jednostką masy atomowej** jest unit (u), który odpowiada 1/12 masy atomu izotopu węgla ^{12}C.
- **Masa atomowa** pierwiastka jest średnią masą naturalnej mieszaniny jego izotopów, wyrażoną w jednostkach u.
- **Masa cząsteczkowa** związku chemicznego jest sumą mas atomowych pierwiastków tworzących dany związek.

PYTANIA I ZADANIA

1. Oblicz masę atomową litu na podstawie informacji, że jego dwa naturalne izotopy różnią się obecnością jednego neutronu w jądrze, lżejszy izotop ma liczbę masową 2 razy większą od liczby atomowej i jego zawartość stanowi 7,5 % wszystkich atomów litu. Porównaj obliczoną masę z wartością podaną w układzie okresowym.
2. Oblicz procentowy skład izotopowy naturalnej miedzi, jeżeli wiadomo, że stanowi ona mieszaninę izotopów ^{63}Cu i ^{65}Cu, a masa atomowa $m_{at}Cu = 63{,}55$ u.
3. Oblicz zawartość procentową potasu i azotu w azotanie(V) potasu, czyli tzw. saletrze potasowej, będącej składnikiem nawozów sztucznych.
4. Określ, w jakim stosunku masowym siarka reaguje z tlenem z utworzeniem SO_2.



3. Mol i masa molowa

- Mol
- Liczba Avogadra
- Masa molowa
- Obliczanie masy atomu lub cząsteczki
- Obliczanie liczby moli oraz liczby cząsteczek

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o stosunkach masowych substratów i produktów w reakcjach chemicznych.

Mol

Niewyobrażalnie małe rozmiary atomów utrudniają zrozumienie i opis zjawisk zachodzących w mikroświecie, zaproponowano więc kilka sposobów, żeby przezwyciężyć te trudności. Jednym z nich było dobranie takiej jednostki, która pozwala uniknąć używania liczb z dużymi ujemnymi wykładnikami potęg przy określaniu masy atomów i cząsteczek.

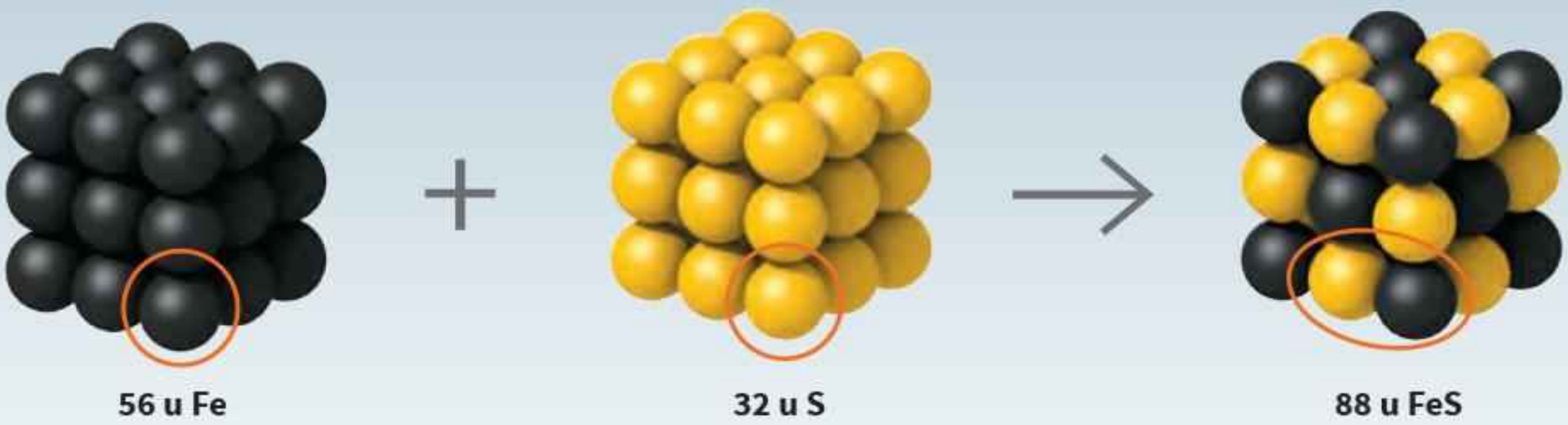
Jednostka masy atomowej, która „pasuje" do rozmiarów atomów, nie jest jednak zbyt przydatna w praktyce laboratoryjnej.

Wyobraźmy sobie, że chcemy przeprowadzić w pracowni reakcję żelaza z siarką, przebiegającą zgodnie z równaniem:

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

W jaki sposób można przygotować takie ilości substratów, aby przereagowały całkowicie i żaden z nich nie został użyty w nadmiarze?

Znaczenie pojęcia mola



Ze zbilansowanego równania reakcji wynika, że jeden atom żelaza reaguje z jednym atomem siarki, a masy atomowe tych pierwiastków w przybliżeniu wynoszą: 56 u (żelazo) i 32 u (siarka).
Nas jednak interesują ilości makroskopowe, czyli takie, które możemy zobaczyć gołym okiem i zważyć na wadze laboratoryjnej. W jaki sposób można wykorzystać masy atomowe podawane w jednostkach u (unit) do przygotowania stechiometrycznej mieszaniny substratów?
Skoro atom żelaza o masie 56 u reaguje z atomem siarki o masie 32 u, to również 56 g żelaza przereaguje całkowicie z 32 g siarki.
Jest to zamiana jednostek odpowiednich dla skali atomowej na jednostki odpowiednie dla skali laboratoryjnej bez żadnych dodatkowych przeliczeń. „Otrzymaną" w ten sposób ilość substancji nazywa się **molem**, czyli można stwierdzić, że mol żelaza ma masę 56 g, a mol siarki 32 g. Produkt tej reakcji – siarczek żelaza(II) – ma masę cząsteczkową 88 u, więc 88 g FeS jest molem tej substancji.

Liczba atomów lub cząsteczek w jednym molu – liczba Avogadra

Skala atomowa od laboratoryjnej różni się o wiele rzędów wielkości, a zwykle trzeba dysponować konkretną wiedzą np. o tym, ile atomów danego pierwiastka mieści się w jego próbce o masie kilku gramów. Przewidujemy, że nie będzie ich ani tysiąc, ani milion, ani nawet miliard, tylko dużo, dużo więcej.
W jaki sposób można to policzyć?
Skoro „przeskok" od pojedynczego atomu do mola pierwiastka polegał na zamianie jednostek z unitów (u) na gramy, to znaczy, że w jednym molu siarki mieści się tyle pojedynczych atomów, ile jednostek u mieści się w jednym gramie. Jednostką u jest $\frac{1}{12}$ masy atomu izotopu węgla ^{12}C, można zatem sprawdzić, że wynosi ona $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g.

$$\frac{1\,\text{g}}{1\,\text{u}} = \frac{1\,\text{g}}{1{,}66 \cdot 10^{-24}\,\text{g}} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

Otrzymana wartość **$6{,}02 \cdot 10^{23}$** nosi nazwę **liczby Avogadra**. Wynika z tego, że w jednym molu (czyli w 32 g) siarki znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomów, a jeden mol (czyli 88 g) FeS zawiera $6{,}02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek.
Pojęcie mola odnosi się nie tylko do atomów i cząsteczek.
W reakcji 1 mola sodu z chlorem powstaje 1 mol jonów Na^+ i 1 mol jonów Cl^-, a podczas tej przemiany następuje przeniesienie 1 mola elektronów z metalu do niemetalu.

$$\underset{\text{mol atomów}}{Na} - \underset{\text{mol elektronów}}{e} \longrightarrow \underset{\text{mol jonów}}{Na^+}$$

Mol jest jednostką ilości materii zawierającą $6{,}02 \cdot 10^{23}$ obiektów elementarnych, którymi mogą być atomy, cząsteczki, jony lub elektrony.
Stała Avogadra (N_A) to $6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

Mol

to jednostka ilości materii zawierająca dokładnie $6{,}02214076 \cdot 10^{23}$ obiektów elementarnych, którymi mogą być atomy, cząsteczki, jony, elektrony lub podobne do nich obiekty.

Mole różnych substancji różnią się masą i objętością.



200 g rtęci



254 g jodu



1 mol bromu to 160 g, w których znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek bromu.



27 g glinu



65 g cynku



207 g ołowiu



24 g magnezu



31 g fosforu



28 g krzemu



32 g siarki



1 mol węgla to 12 g, w których znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomów węgla.

Masa molowa

Dla chemików pojęcie mola jest bardzo użyteczne, gdyż pozwala dobierać stechiometryczne ilości substratów, wyznaczać nieznane stężenia roztworów itp.

Masa molowa (*M*) to masa jednego mola związku chemicznego wyrażona w g/mol.

W celu obliczenia masy molowej związku liczy się jego masę cząsteczkową, a następnie jednostkę u zamienia na g/mol.
Na przykład masa cząsteczkowa siarczku żelaza(II) wynosi:
$m_{FeS} = m_{Fe} + m_S = 56\ u + 32\ u = 88\ u$,
czyli **masa molowa** tego związku: $M_{FeS} = 88$ g/mol.
Obliczanie masy molowej pierwiastków jest zwykle znacznie prostsze niż związków chemicznych, gdyż wystarczy odnaleźć masę atomową i zmienić jednostkę – np. skoro masa atomowa siarki wynosi 32 u, to masa molowa tego pierwiastka: $M_S = 32$ g/mol.
Pewien problem stanowią jednak pierwiastki takie jak tlen, wodór czy azot (pierwiastki gazowe), które występują w postaci dwuatomowych cząsteczek. Określenie „masa molowa wodoru" jest niejednoznaczne, gdyż nie wiadomo, czy chodzi o wodór atomowy, którego masa molowa wynosi 1 g/mol, czy o wodór cząsteczkowy (H_2) o masie molowej 2 g/mol. Należy wyraźnie zaznaczyć, czy chodzi o masę molową wodoru atomowego czy masę molową wodoru cząsteczkowego.

Obliczanie masy atomu lub cząsteczki

Znajomość pojęcia mola umożliwia dokonywanie różnych obliczeń dotyczących atomów i cząsteczek. W obliczeniach tych korzysta się z mas atomowych odczytanych z układu okresowego.

PRZYKŁAD 3.1.

Oblicz masę jednego atomu żelaza w gramach.

Wiadomo, że w molu pierwiastka znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ pojedynczych atomów. Skoro masa atomowa żelaza wynosi 56 u (z układu okresowego), to masa jednego mola żelaza jest równa 56 g.

Wobec tego: $m_{\text{atomu Fe}} = \dfrac{56\ \text{g}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 9{,}3 \cdot 10^{-23}\ \text{g}$.

Odpowiedź: Masa jednego atomu żelaza wynosi $9{,}3 \cdot 10^{-23}$ g.

PRZYKŁAD 3.2.

Oblicz masę jednej cząsteczki wody w gramach.

Wiadomo, że w molu związku chemicznego znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ pojedynczych cząsteczek. Masa cząsteczkowa wody jest równa 18 u, ponieważ w skład jej cząsteczek wchodzą dwa atomy wodoru, którego masa atomowa wynosi 1 u, oraz jeden atom tlenu o masie 16 u.

Masa mola wody jest więc równa 18 g, stąd: $m_{\text{cząsteczki } H_2O} = \dfrac{18\ \text{g}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \approx 3 \cdot 10^{-23}\ \text{g}$.

Odpowiedź: Jedna cząsteczka wody ma masę $3 \cdot 10^{-23}$ g.

Obliczanie liczby moli oraz liczby cząsteczek

W obliczeniach, które opierają się na definicji mola, można korzystać z proporcji. Na podstawie treści zadania zapisuje się wtedy odpowiednią zależność, z której oblicza się szukaną wielkość. Aby ułatwić sobie przeprowadzanie takich obliczeń, warto korzystać z poniższych dwóch wzorów:

$$n = \frac{m}{M} \qquad = \qquad n = \frac{N}{N_A}$$

gdzie: n – liczba moli [mol]; m – masa próbki [g]; M – masa molowa [g/mol]; N – liczba drobin (atomów, cząsteczek, jonów, elektronów); N_A – stała Avogadra = $6{,}02 \cdot 10^{23}$ 1/mol.

Liczba Avogadra oraz stała Avogadra mają takie samo oznaczenie oraz wartość, jednak różnią się jednostką – pierwsza z nich jest bezwymiarowa, a druga ma jednostkę 1/mol. Poniższe przykłady (3.3 i 3.4) rozwiązano dwiema metodami – z wykorzystaniem proporcji oraz za pomocą wzorów.

PRZYKŁAD 3.3. Jak zamieniać jednostki? Sprawdź na s. 313.

Oblicz, ile moli wody znajduje się w 1 dm^3 tego związku o temperaturze 25 °C, jeżeli gęstość wody w tej temperaturze jest równa 0,997 g/cm^3.

Masa molowa wody wynosi 18 g/mol.

Obliczamy masę wody: $m = V \cdot d = 1000\ cm^3 \cdot 0{,}997\ g/cm^3 = 997\ g$.

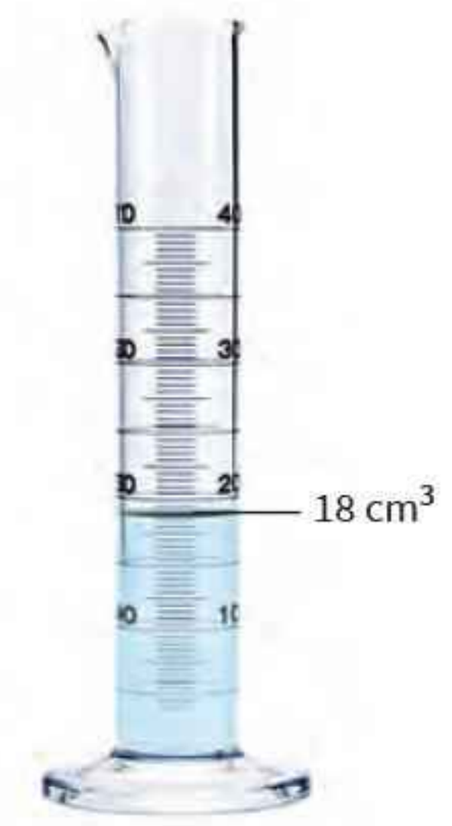
Rozwiązanie z wykorzystaniem proporcji:

Jeśli 1 mol wody ma masę 18 g, to możemy zapisać proporcję:

$$1\ mol\ H_2O \text{ — } 18\ g$$
$$x \text{ — } 997\ g, \text{ stąd: } x = \frac{997\ g \cdot 1\ mol}{18\ g} = 55{,}39\ mol\ H_2O$$

Rozwiązanie za pomocą wzoru:

Obliczamy liczbę moli wody ze wzoru: $n = m / M =$
$= 997\ g / (18\ g/mol) = 55{,}39\ mol\ H_2O$.



▲ W temperaturze 5 °C i pod ciśnieniem 1013 hPa jeden mol wody zajmuje objętość 18 cm^3

Odpowiedź: W 1 dm^3 wody o temperaturze 25 °C znajduje się 55,39 mola wody.

PRZYKŁAD 3.4.

Oblicz, ile cząsteczek wody znajduje się w 360 g tego związku.

Rozwiązanie z wykorzystaniem proporcji:

1 mol wody ma masę 18 g i zawiera $6{,}02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek wody, więc możemy zapisać proporcję:

$$6{,}02 \cdot 10^{23}\ cz.\ H_2O \text{ — } 18\ g$$
$$x \text{ — } 360\ g, \text{ stąd: } x = \frac{360\ g \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{18\ g} = 1{,}204 \cdot 10^{25}\ cz.\ H_2O$$

Rozwiązanie za pomocą wzorów:

Po przyrównaniu do siebie dwóch wzorów uzyskujemy: $m / M = N / N_A$, więc: $N = m \cdot N_A / M =$
$= 360\ g \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}\ 1/mol / (18\ g/mol) = 1{,}204 \cdot 10^{25}$ cz. H_2O.

Odpowiedź: W 360 g wody znajduje się $1{,}204 \cdot 10^{25}$ cząsteczek wody.

WARTO WIEDZIEĆ

Włoski profesor fizyki Amadeo Avogadro nie znał wartości liczby Avogadra, którą wyznaczono – i tak nazwano – kilkadziesiąt lat po jego śmierci. W ten sposób upamiętniono wkład, jaki jego badania wniosły w powstanie współczesnej atomistycznej teorii budowy materii.

Jednym z najbardziej znanych osiągnięć tego uczonego było stwierdzenie, że jednakowe objętości różnych gazów, mierzone w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, zawierają jednakową liczbę cząsteczek. Prawo to zostało opublikowane w 1811 r. i stało się podstawą metody wyznaczania mas cząsteczkowych i atomowych.



▲ Amadeo Avogadro 1776–1856

PODSUMOWANIE

- **Mol** to jednostka ilości materii zawierająca $6{,}02 \cdot 10^{23}$ obiektów elementarnych, którymi mogą być atomy, cząsteczki, jony lub elektrony.
- **Liczba $6{,}02 \cdot 10^{23}$ z jednostką mol^{-1} nosi nazwę stałej Avogadra.** Wskazuje ona, ile obiektów elementarnych znajduje się w jednym molu.
- **Masa molowa** to masa jednego mola pierwiastka lub związku chemicznego, wyrażona w g/mol. Jest ona liczbowo równa masie atomowej pierwiastka lub masie cząsteczkowej związku chemicznego.
- **W przypadku pierwiastków gazowych** tworzących dwuatomowe cząsteczki (np. Cl_2, O_2, H_2) koniecznie trzeba sprecyzować, czy masa molowa dotyczy atomów czy cząsteczek.
- W celu obliczenia **masy jednego atomu** wyrażonej w gramach należy masę molową danego pierwiastka podzielić przez stałą Avogadra, ponieważ w molu pierwiastka znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomów.

PYTANIA I ZADANIA

1. Oblicz, ile moli cząsteczek znajduje się w: **a)** 9 g H_2, **b)** 36 g H_2O, **c)** 49 g H_2SO_4.
2. Oblicz masę jednego atomu wapnia w gramach.
3. Uzasadnij, dlaczego w chemii korzysta się z pojęcia mola.
4. Wyjaśnij, co oznacza termin: liczba Avogadra.
5. Oblicz, ile cząsteczek H_2O, ile atomów H i atomów O znajduje się w 1 molu H_2O.
6. Skorzystaj z danych zawartych w układzie okresowym i oblicz masy molowe: bromowodoru (HBr), etanolu (C_2H_5OH), fosforanu(V) wapnia ($Ca_3(PO_4)_2$) i siarczanu(VI) miedzi(II)—woda(1/5) ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, inna nazwa tego związku to pentahydrat siarczanu(VI) miedzi(II)).
7. Oblicz, w ilu gramach metanu znajduje się tyle samo atomów wodoru, co w 3,4 g amoniaku.



4. Wyznaczanie wzoru związku chemicznego

- Analiza elementarna
- Wyznaczanie wzoru empirycznego związku chemicznego
- Wyznaczanie wzoru rzeczywistego związku chemicznego

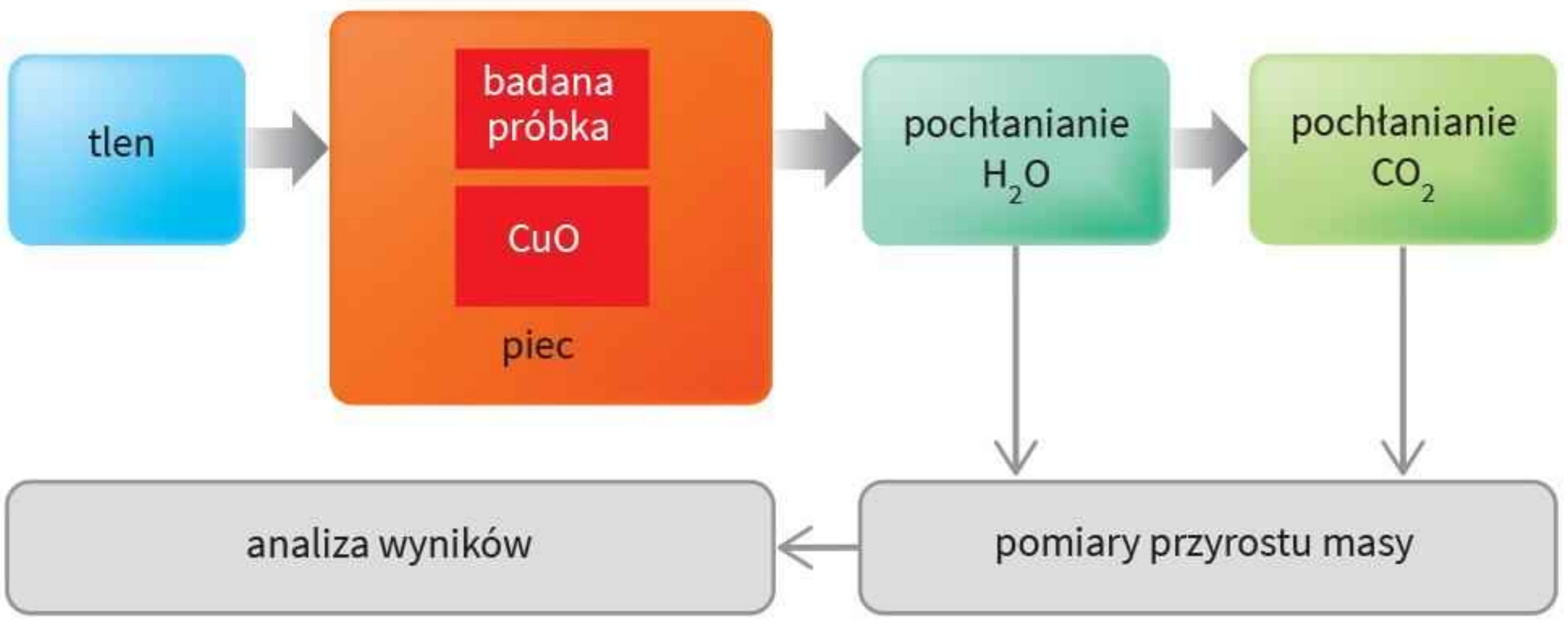
➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o stechiometrii wzorów chemicznych.

Badanie składu nieznanej substancji – analiza elementarna

Jednym z głównych działów chemii jest analityka chemiczna, która zajmuje się badaniem składu i struktury substancji. Obecnie znanych jest wiele metod analizy instrumentalnej, które za pomocą różnego rodzaju przyrządów (głównie tzw. spektrometrów) pozwalają określić budowę nawet bardzo złożonych molekuł.

Punktem wyjścia w takich badaniach jest zwykle wyznaczenie składu pierwiastkowego analizowanego związku chemicznego. Wcześniej związek musi być wyodrębniony za pomocą odpowiednich metod rozdzielczych i oczyszczony, np. przez destylację czy krystalizację. Określanie składu pierwiastkowego nosi nazwę analizy elementarnej. Przeważającą większość badanych substancji stanowią związki organiczne, podstawowym etapem analizy elementarnej jest więc tzw. mineralizacja, czyli **przemiana związków organicznych w proste związki nieorganiczne**. Najczęściej mineralizacja polega na spaleniu próbki o znanej masie (stąd spotykane w literaturze chemicznej określenie „analiza spaleniowa"). Następnym etapem analizy elementarnej jest badanie rodzaju i ilości otrzymanych produktów.

Na rysunku pokazano schemat przykładowej aparatury służącej do analizy spaleniowej.



▲ Schemat aparatury do analizy elementarnej

Jeżeli badaniom są poddawane próbki węglowodorów, to w warunkach nadmiaru tlenu jedynymi produktami spalania są para wodna i tlenek węgla(IV) (tlenek miedzi(II) zapewnia całkowite utlenienie ewentualnych śladowych ilości sadzy lub CO).
Najprostszym sposobem wyznaczenia masy otrzymanych produktów jest ważenie naczynek zawierających odpowiednie substancje pochłaniające (metoda grawimetryczna). Para wodna jest pochłaniana przez higroskopijne sole, np. chlorek wapnia lub chloran(VII) magnezu, a tlenek węgla(IV) jest pochłaniany np. przez KOH.
Ponieważ masa wyjściowej próbki jest znana, a masy powstałego CO_2 oraz H_2O zostały wyznaczone, łatwo można określić tzw. wzór empiryczny badanego związku.

Wyznaczanie wzoru empirycznego związku chemicznego

Wzór empiryczny (nazywany też elementarnym) pokazuje, jaki jest stosunek liczb atomów poszczególnych pierwiastków w cząsteczce związku.

Wzór empiryczny może być identyczny ze wzorem rzeczywistym, np. dla wody oba te wzory można zapisać jako H_2O, ale często wzory te się różnią: nadtlenek wodoru o wzorze rzeczywistym H_2O_2 ma wzór empiryczny HO.

PRZYKŁAD 4.1.

Podczas spalania próbki węglowodoru otrzymano 317 mg CO_2 i 151 mg H_2O.

Wyprowadź wzór empiryczny tego węglowodoru.

Masa spalanego związku nie została podana, ale wiadomo, że składa się on tylko z węgla i wodoru, czyli ma wzór ogólny C_xH_y.

W celu obliczenia liczb moli produktów spalania n_{CO_2} i n_{H_2O} podzielmy ich masy (m_{CO_2} i m_{H_2O}) przez masy molowe (M_{CO_2} i M_{H_2O}) zgodnie z zależnością:

$$n = \frac{m}{M}$$

(w obliczeniach przyjmuje się wartości mas molowych pierwiastków przybliżone do liczb całkowitych):

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{0{,}317\ \text{g}}{44\ \text{g/mol}} = 0{,}0072\ \text{mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{0{,}151\ \text{g}}{18\ \text{g/mol}} = 0{,}0084\ \text{mol}$$

Na tej podstawie obliczamy stosunek liczby moli atomów węgla (n_C) do liczby moli atomów wodoru (n_H) w molu węglowodoru C_xH_y. Ten stosunek jest równy stosunkowi liczb atomów tych dwóch pierwiastków w cząsteczce ($x : y$). Ponieważ w molu wody są dwa mole atomów wodoru $n_H = 2\ n_{H_2O}$, to:

$$n_C : n_H = n_{CO_2} : 2\ n_{H_2O} = 0{,}0072 : 0{,}0168 = 72 : 168 = 18 : 42 = 3 : 7 = x : y$$

Odpowiedź: Wyprowadzony w ten sposób wzór empiryczny związku to C_3H_7. Nie odpowiada on żadnemu istniejącemu węglowodorowi, gdyż liczba atomów wodoru jest w nim nieparzysta.

PRZYKŁAD 4.2.

Wyprowadź wzór empiryczny związku organicznego, jeżeli wiadomo, że podczas spalania jego próbki o masie 103 mg otrzymano tylko dwa produkty: 317 mg CO_2 i 151 mg H_2O.

Tym razem brak informacji, że jest to węglowodór, sprawdzamy więc, czy sumaryczna masa węgla i wodoru w produktach jest równa masie wyjściowej próbki. Gdyby tak nie było, związek zawierałby jeszcze tlen.

Korzystamy z odpowiednich mas molowych i obliczamy masę węgla w CO_2:

$$n_C = n_{CO_2} \qquad m_c = \frac{m_{CO_2} \cdot M_C}{M_{CO_2}} = \frac{317\ \text{mg} \cdot 12\ \text{g/mol}}{44\ \text{g/mol}} = 86{,}45\ \text{mg}$$

i masę wodoru w H_2O:

$$n_H = 2\, n_{H_2O} \qquad m_H = \frac{m_{H_2O} \cdot 2\ M_H}{M_{H_2O}} = \frac{151\ \text{mg} \cdot 2 \cdot 1\ \text{g/mol}}{18\ \text{g/mol}} = 16{,}8\ \text{mg}$$

Suma wynosi 103,25 mg, czyli badany związek jest węglowodorem. Dalsze obliczenia będą identyczne jak w przykładzie 4.1 i ostatecznie doprowadzą do wzoru empirycznego C_3H_7.

Odpowiedź: Wyprowadzony wzór empiryczny związku organicznego to C_3H_7.

PRZYKŁAD 4.3.

Wyznacz wzór związku zawierającego 92,3 % masowych węgla i 7,7 % masowych wodoru.

Skoro suma procentowych zawartości węgla i wodoru wynosi 100 %, to związek ten jest węglowodorem.

Stosunek tych zawartości to stosunek masowy węgla do wodoru, który można przeliczyć na stosunek liczb moli. Skoro $m_C : m_H = 92{,}3 : 7{,}7$, to:

$$n_C : n_H = \frac{m_C}{M_C} : \frac{m_H}{M_H} = \frac{92{,}3\ \text{g}}{12\ \text{g/mol}} : \frac{7{,}7\ \text{g}}{1\ \text{g/mol}} = 7{,}7\ \text{mol} : 7{,}7\ \text{mol} = 1 : 1$$

Odpowiedź: Wzór empiryczny tego związku ma postać CH.

Ten wzór, podobnie jak wzór wyznaczony w przykładach 4.1 i 4.2, nie odpowiada realnie istniejącemu związkowi, czyli nie jest wzorem rzeczywistym.

Wyznaczanie wzoru rzeczywistego związku chemicznego

Wzór rzeczywisty jest wielokrotnością wzoru empirycznego i do jego obliczenia jest potrzebna wartość masy molowej związku.

PRZYKŁAD 4.4.

Wyznacz wzór rzeczywisty węglowodoru o masie molowej $M = 86$ g/mol, jeżeli wiadomo, że podczas spalania jego próbki otrzymano 317 mg CO_2 i 151 mg H_2O.

Wzór empiryczny tego związku (C_3H_7) został już wyprowadzony w przykładzie 4.1 i wiemy, że wzór rzeczywisty jest jego wielokrotnością. Oznacza to, że wartość masy molowej węglowodoru jest wielokrotnością wartości masy molowej grupy C_3H_7.

$86 = n \cdot (3 \cdot 12 + 7 \cdot 1)$, stąd: $n = 2$

Odpowiedź: Badany związek ma wzór rzeczywisty C_6H_{14} (czyli jest to heksan).

Obliczanie wzoru empirycznego bywa uciążliwe i nie jest konieczne, jeżeli istnieją dane wystarczające do bezpośredniego obliczenia wzoru rzeczywistego.

PRZYKŁAD 4.5.

Wyznacz wzór rzeczywisty związku zawierającego 92,3 % mas. węgla i 7,7 % mas. wodoru, jeżeli wiadomo, że jego masa molowa wynosi 78 g/mol.

Obliczamy masy węgla oraz wodoru w jednym molu węglowodoru:

$$m_C = \frac{78\ \text{g} \cdot 92{,}3\ \%}{100\ \%} = 72\ \text{g} \qquad m_H = \frac{78\ \text{g} \cdot 7{,}7\ \%}{100\ \%} = 6\ \text{g}$$

Następnie dzielimy je przez masy molowe tych pierwiastków (M_C i M_H). Wynikiem jest liczba moli węgla i wodoru w jednym molu węglowodoru.

$$n_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{72\ \text{g}}{12\ \text{g/mol}} = 6\ \text{mol} \qquad n_H = \frac{m_H}{M_H} = \frac{6\text{g}}{1\text{g/mol}} = 6\ \text{mol}$$

Są to zarazem liczby atomów tych pierwiastków w cząsteczce związku.

Odpowiedź: Wzór rzeczywisty związku to C_6H_6.

WARTO WIEDZIEĆ

Jednym z pierwszych praw, które zapoczątkowały rozwój nauk chemicznych, było prawo stałości składu, sformułowane w 1798 r. przez Josepha Louisa Prousta [żozefa luisa prusta].

Prawo stałości składu: pierwiastki tworzące dany związek chemiczny łączą się w ściśle określonym stosunku masowym, który jest cechą charakterystyczną tego związku.



Joseph Louis Proust, 1754–1826

PODSUMOWANIE

- **Wzór empiryczny** związku można wyznaczyć na podstawie analizy elementarnej. Pokazuje on, w jakim stosunku atomy poszczególnych pierwiastków występują w cząsteczce tego związku.
- **Wzór rzeczywisty** związku można określić, jeżeli jest znana jego masa molowa.
- **Wzór rzeczywisty może być taki sam jak wzór empiryczny** lub może stanowić jego wielokrotność.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj wzory empiryczne związków o wzorach rzeczywistych: N_2H_4, NH_3, CH_3COOH.
2. Wyznacz wzór rzeczywisty związku zawierającego 29 % mas. sodu, 40,5 % mas. siarki i tlen, jeżeli jego masa molowa wynosi 158 g/mol.
3. Podczas spalania próbki węglowodoru powstało 528 mg CO_2 i 216 mg H_2O. Wyprowadź wzór rzeczywisty tego związku, jeżeli wiadomo, że w jego cząsteczce liczba atomów wodoru jest o 2 większa od liczby atomów węgla.



5. Molowa interpretacja równania reakcji chemicznej

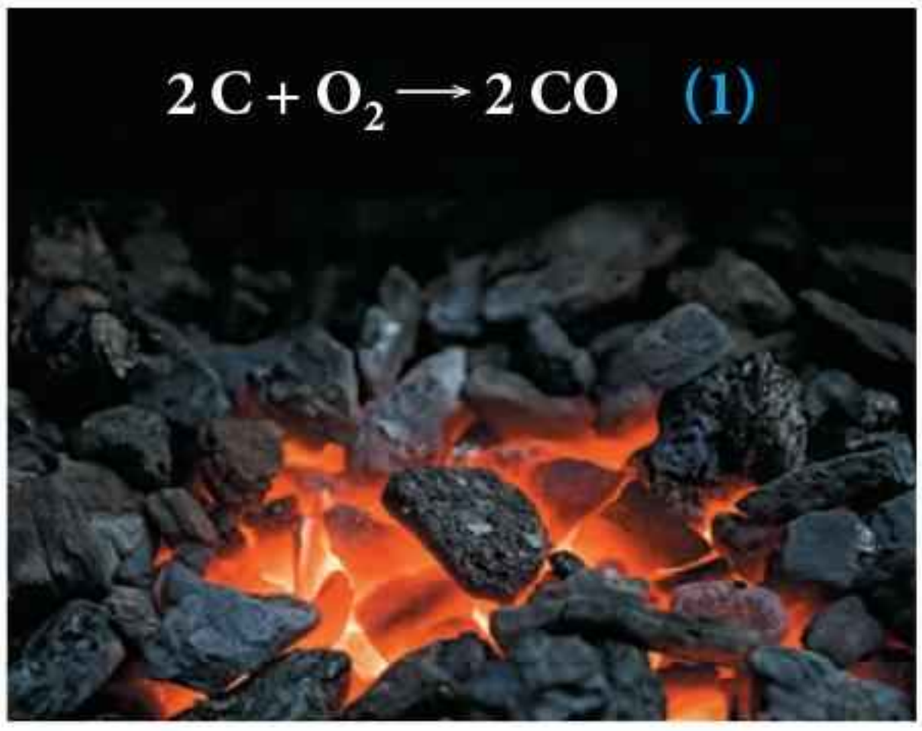
- Stosunek molowy reagentów
- Objętość molowa gazów
- Obliczanie gęstości gazu
- Obliczanie mas lub objętości reagentów
- Wydajność reakcji

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o stechiometrii reakcji chemicznych.

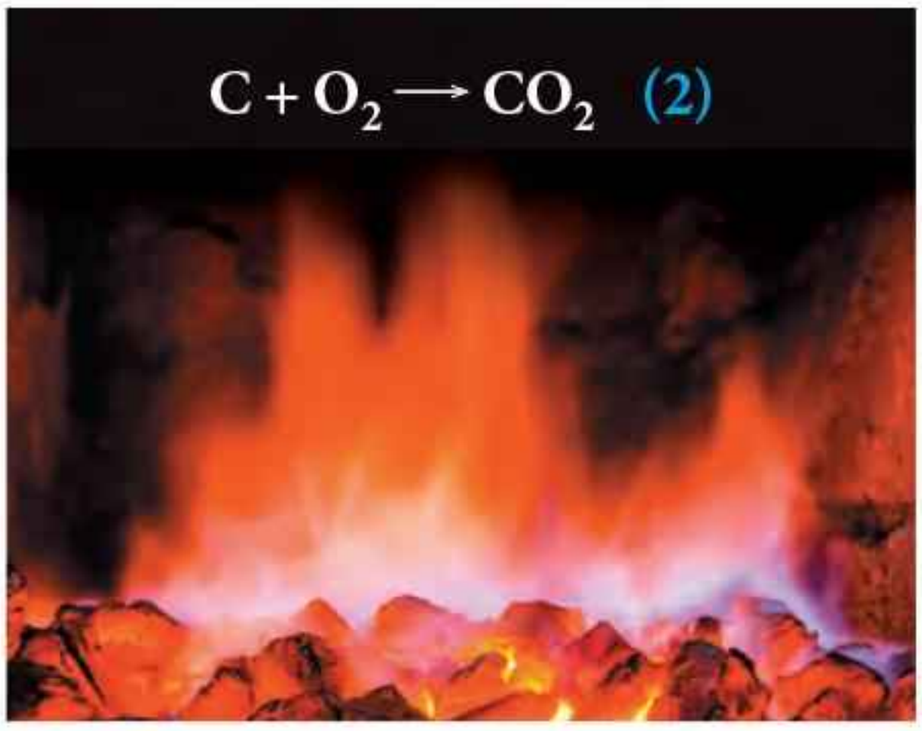
Stosunek molowy reagentów

Poznanie pojęcia mola pozwala w nieco szerszy niż dotychczas sposób traktować zapis równań reakcji. Molowa interpretacja równania reakcji polega na założeniu, że symbol pierwiastka lub wzór związku w równaniu reakcji oznacza mol danej substancji.
Przykładami mogą być reakcje spalania węgla przy małym oraz przy dużym dostępie tlenu, opisane równaniami:

$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1)



$C + O_2 \longrightarrow CO_2$ (2)



Równania te można odczytać następująco:

(1) *dwa mole węgla reagują z jednym molem tlenu cząsteczkowego i powstają dwa mole tlenku węgla(II);*

(2) *jeden mol węgla reaguje z jednym molem tlenu cząsteczkowego i powstaje jeden mol tlenku węgla(IV).*

Oznacza to również, że produkt spalania węgla zależy od stosunku molowego reagentów, czyli stosunku liczby moli tlenu użytego w reakcji do liczby moli węgla. W reakcji (1) stosunek molowy tlenu do węgla wynosi 1 : 2 i powstaje tlenek węgla(II), a w reakcji (2), w której ten stosunek molowy równy jest 1 : 1, powstaje tlenek węgla(IV).
Równania reakcji spalania węgla można odczytywać jeszcze inaczej, kiedy liczby moli reagentów zastąpi się ich masami molowymi:

(1) *24 g węgla reagują z 32 g tlenu i powstaje 56 g tlenku węgla(II);*

(2) *12 g węgla reaguje z 32 g tlenu i powstają 44 g tlenku węgla(IV).*

Objętość molowa gazów

W wielu przemianach chemicznych biorą udział reagenty gazowe, których ilość wyraża się raczej za pomocą objętości niż masy. Dlatego warto wiedzieć, że **w takich samych warunkach ciśnienia i temperatury mol dowolnego gazu ma taką samą objętość**. Dotyczy to wszystkich gazów, niezależnie od tego, czy występują one w postaci pojedynczych atomów (jak gazy szlachetne) czy w postaci dwu- lub wieloatomowych cząsteczek (jak H_2 czy CO_2).

Prawo Avogadra

W warunkach normalnych, czyli w temperaturze 273 K i pod ciśnieniem 1013 hPa, 1 mol dowolnego gazu zajmuje objętość 22,4 dm^3.

Objętość gazu w dowolnych warunkach temperatury i ciśnienia można obliczyć z **równania Clapeyrona** [klapejrona]:

$$pV = nRT$$

gdzie: p – ciśnienie; V – objętość; n – liczba moli gazu; T – temperatura w skali Kelvina; R – stała gazowa $= 83{,}1 \frac{dm^3 \cdot hPa}{mol \cdot K}$.

PRZYKŁAD 5.1.

Oblicz, jaką objętość zajmuje mol dowolnego gazu w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1013 hPa.

Temperaturę w stopniach Celsjusza wyrażamy w kelvinach: $T = (273 + 25)\ K = 298\ K$.

Następnie przekształcamy równanie Clapeyrona do postaci: $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$.

Po podstawieniu odpowiednich wartości otrzymujemy:

$$V = \frac{1\ mol \cdot 83{,}1 \frac{dm^3 \cdot hPa}{mol \cdot K} \cdot 298\ K}{1013\ hPa} = 24{,}45\ dm^3$$

Odpowiedź: Objętość mola dowolnego gazu w podanych warunkach wynosi 24,45 dm^3.



▲ Mol dowolnego gazu zawiera $6{,}02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek

Znajomość objętości molowej gazów (w warunkach normalnych) pozwala w jeszcze inny sposób interpretować równania reakcji chemicznych, w których biorą udział gazy. Na przykład w reakcji spalania węgla:

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO \quad (1)$$

(1) 2 mole węgla reagują z 22,4 dm^3 tlenu (w przeliczeniu na warunki normalne) i powstaje 2 · 22,4 dm^3 = 44,8 dm^3 tlenku węgla(II);

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (2)$$

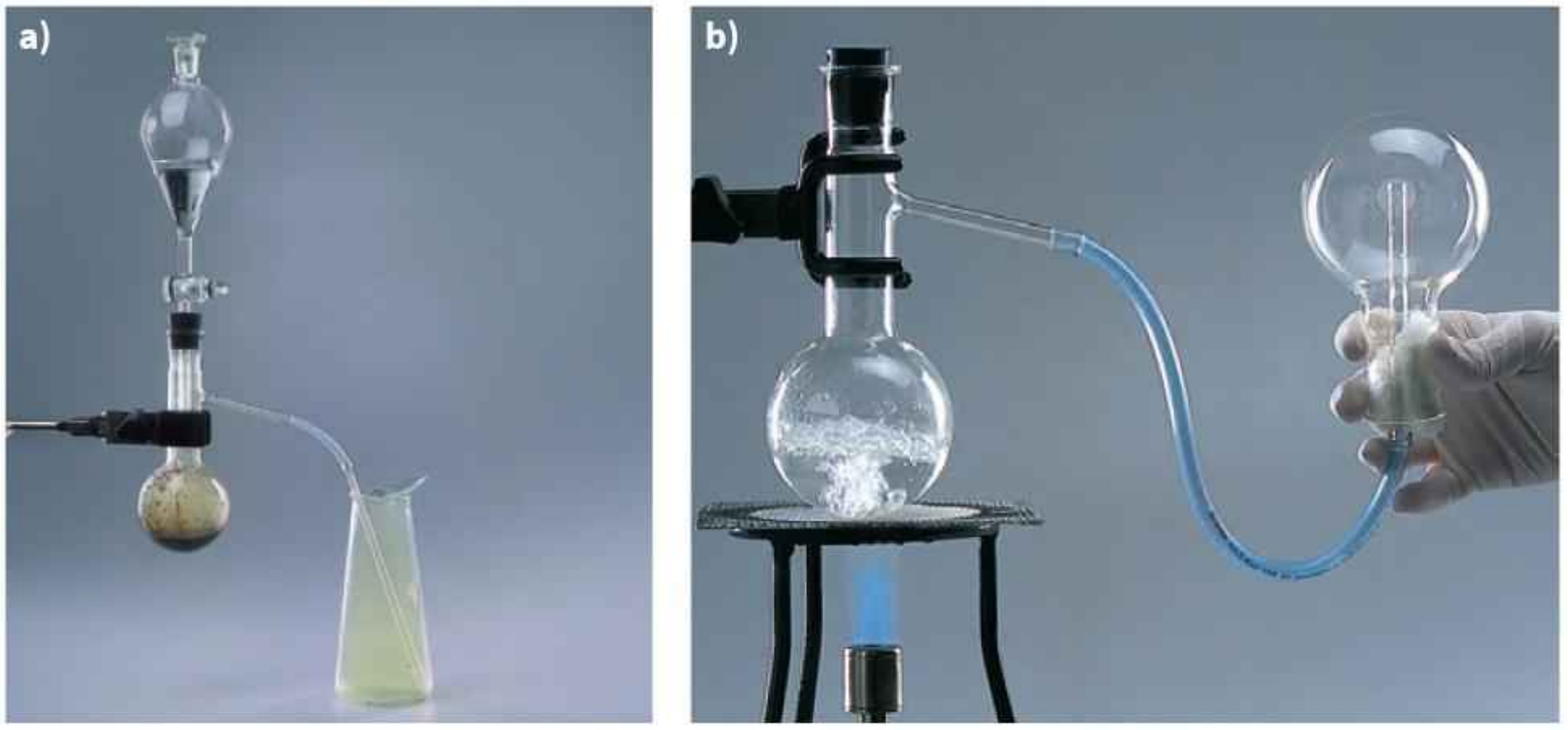
(2) 12 g węgla reaguje z 22,4 dm^3 tlenu (w przeliczeniu na warunki normalne) i powstaje 22,4 dm^3 tlenku węgla(IV).

Obliczanie gęstości gazu

Z faktu, że wszystkie gazy mają w danych warunkach taką samą objętość molową (V_{mol}), wynika, że gęstość gazów (d_{gazu}) zależy bezpośrednio od ich mas molowych (M).

$$d_{gazu} = \frac{M}{V_{mol}}$$

Jest to istotne np. przy projektowaniu doświadczeń, w których otrzymuje się produkt gazowy, ponieważ musi być on zbierany w odpowiednio ustawionym naczyniu, w zależności od tego, czy jego gęstość jest mniejsza czy większa od gęstości powietrza.



▲ Projektowanie doświadczeń: a) gaz o gęstości większej od gęstości powietrza zbiera się w naczyniu ustawionym wylotem do góry (gaz opada na dno naczynia i wypiera z niego powietrze); b) gaz o gęstości mniejszej od gęstości powietrza zbiera się w naczyniu ustawionym wylotem do dołu (gaz unosi się go góry i wypiera powietrze z naczynia).

PRZYKŁAD 5.2.

Oblicz gęstość amoniaku w warunkach normalnych.

Masa molowa amoniaku wynosi: $M_{NH_3} = 17$ g/mol, stąd:

$$d_{NH_3} = \frac{M_{NH_3}}{V_{mol}} = \frac{17\ \text{g/mol}}{22{,}4\ \text{dm}^3/\text{mol}} = 0{,}76\ \text{g/dm}^3$$

Odpowiedź: W warunkach normalnych gęstość amoniaku wynosi 0,76 g/dm^3.

Obliczanie mas lub objętości reagentów

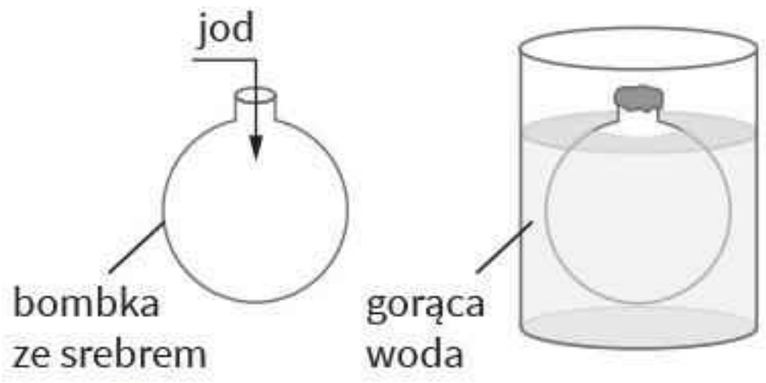
W reakcjach chemicznych obowiązuje **prawo zachowania masy: łączna masa wszystkich substancji, które biorą udział w reakcji chemicznej, nie ulega zmianie podczas przebiegu tej reakcji.**



DOŚWIADCZENIE 5.1. Sprawdzenie prawa zachowania masy

Przygotowanie:

- waga laboratoryjna;
- posrebrzana bombka choinkowa;
- jod;
- łyżka;
- plastelina;
- zlewka z gorącą wodą;
- papierowy ręcznik.





przed reakcją po reakcji

Wykonanie: Wsypcie do bombki kilka kryształów jodu, zalepcie ją plasteliną i zważcie. Następnie umieśćcie bombkę w naczyniu z gorącą wodą do chwili zaobserwowania zmian. Po tym czasie wyjmijcie bombkę z wody, dokładnie osuszcie ją papierowym ręcznikiem i ponownie zważcie.

Obserwacje: Ze ścianek bombki zniknęło srebro, za to wewnątrz niej pojawiła się żółtawa substancja. Masa bombki na końcu doświadczenia była taka sama jak na początku.

Wnioski: W doświadczeniu zaszła reakcja chemiczna między jodem a srebrem i powstał jodek srebra(I). Masa tego produktu jest równa masie substratów, co jest potwierdzeniem prawa zachowania masy w reakcjach chemicznych.

W celu obliczenia ilości substratu lub produktu reakcji należy najpierw napisać jej równanie i podkreślić wzory tych reagentów, których ilości są podane lub szukane w zadaniu. Następnie układa się odpowiednią proporcję.

PRZYKŁAD 5.3.

Oblicz, ile moli kwasu fosforowego(V) (H_3PO_4) można całkowicie zobojętnić czystym wodorotlenkiem wapnia o masie 22,2 g.

Zapisujemy równanie reakcji: $\underline{2\ H_3PO_4} + \underline{3\ Ca(OH)_2} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$

Obliczamy liczbę moli $Ca(OH)_2$ z treści zadania: $n = m / M = 22{,}2\ g / 74\ g/mol = 0{,}3\ mol$.

Układamy proporcję uwzględniającą stosunek molowy H_3PO_4 do $Ca(OH)_2$ – z równania reakcji.

Szukaną liczbę moli H_3PO_4 oznaczamy symbolem x.

Z równania reakcji: $2\ \text{mol}\ H_3PO_4$ — $3\ \text{mol}\ Ca(OH)_2$

z treści zadania: x — $0{,}3\ \text{mol}\ Ca(OH)_2$

stąd: $$x = \frac{2\ \text{mol} \cdot 0{,}3\ \text{mol}}{3\ \text{mol}} = 0{,}2\ \text{mol}\ H_3PO_4$$

Odpowiedź: Wodorotlenkiem wapnia o masie 22,2 g można całkowicie zobojętnić 0,2 mola kwasu fosforowego(V).

Obliczenia ilości substratów lub produktów w reakcjach z udziałem gazów przeprowadza się analogicznie do innych obliczeń według równań reakcji, przy czym można korzystać z objętości molowej gazów.

PRZYKŁAD 5.4.

Oblicz, ile cm^3 wodoru (w warunkach normalnych) wydzieli się podczas reakcji 720 mg magnezu z kwasem solnym.

Zapisujemy równanie reakcji: $\underline{Mg} + 2\ HCl \longrightarrow MgCl_2 + \underline{H_2}$

Z równania reakcji wynika, że 1 mol magnezu wypiera 1 mol gazowego wodoru.

Masa molowa magnezu $M_{Mg} = 24\ \text{g/mol}$, a objętość molowa wodoru $V_{H_2} = 22{,}4\ \text{dm}^3/\text{mol}$.

Oznaczamy jako x szukaną objętość wodoru i układamy proporcję:

z równania reakcji: $24\ \text{g Mg}$ — $22400\ \text{cm}^3\ H_2$

z treści zadania: $0{,}72\ \text{g Mg}$ — x

stąd: $$x = \frac{0{,}72\ \text{g} \cdot 22400\ \text{cm}^3}{24\ \text{g}} = 672\ \text{cm}^3\ H_2$$

Odpowiedź: W reakcji wydzielą się 672 cm^3 wodoru (w warunkach normalnych).

Reagenty nie zawsze są dobrane w ilościach stechiometrycznych. Jeżeli np. są podane masy, liczby moli lub objętości (w przypadku gazów) dwóch substratów, obliczanie ilości produktu należy zacząć od sprawdzenia, czy któryś z tych substratów nie występuje w nadmiarze. Gdyby tak było, należałoby obliczyć ilość produktu z uwzględnieniem ilości tylko tego substratu, którego jest mniej. Substrat użyty w nadmiarze nie przereaguje całkowicie, więc jego początkowa ilość nie określa ilości produktu.

PRZYKŁAD 5.5.

Zmieszano 1 dm^3 roztworu H_2SO_4 zawierającego 0,5 mola tego kwasu i 1 dm^3 roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie 100 g $BaCl_2$. **Oblicz masę strąconego osadu.**

Zapisujemy równanie reakcji: $\underline{H_2SO_4} + \underline{BaCl_2} \longrightarrow \underline{BaSO_4} + 2\ HCl$

Liczba moli kwasu: $n_{H_2SO_4} = 0{,}5\ \text{mol}$, a liczbę moli $BaCl_2$ obliczamy ze wzoru $n = m / M$.

Masa molowa $BaCl_2$: $M_{BaCl_2} = 208\ \text{g/mol}$, więc $n_{BaCl_2} = 100\ \text{g} / 208\ \text{g/mol} = 0{,}48\ \text{mol}$.

Te substraty reagują w stosunku molowym 1 : 1, czyli kwas jest w nadmiarze. Oznacza to, że ilość produktu zależy od ilości użytego chlorku baru. Z 0,48 mola $BaCl_2$ powstanie 0,48 mola $BaSO_4$. Masa molowa $BaSO_4$ wynosi 233 g/mol, więc masa produktu:

$$m = 0{,}48\ \text{mol} \cdot 233\ \text{g/mol} = 111{,}84\ \text{g}$$

Odpowiedź: Strąci się 111,84 g osadu $BaSO_4$.

Wydajność reakcji

Zapis równań reakcji chemicznych może sugerować, że przebiegają one aż do całkowitej przemiany substratów w produkty. W rzeczywistości często tak nie jest.

Na przykład w reakcji strącania wodorotlenku wapnia z roztworu chlorku wapnia za pomocą wodorotlenku sodu należy liczyć się z tym, że część jonów Ca^{2+} i OH^- pozostanie w roztworze, gdyż $Ca(OH)_2$ jest w pewnym stopniu rozpuszczalny w wodzie. Masa otrzymanego osadu będzie więc mniejsza niż obliczona na podstawie równania reakcji:

$$CaCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,NaCl$$

Wydajność reakcji (*W*) to stosunek ilości otrzymanego produktu do jego ilości obliczonej na podstawie równania reakcji, wyrażony w procentach.

$$W = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\ \%$$

gdzie: m_p – otrzymana masa produktu; m_t – teoretyczna masa produktu.

Wydajność powstawania produktów gazowych wyraża się za pomocą odpowiedniego stosunku objętości.

$$W = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100\ \%$$

gdzie: V_p – otrzymana objętość produktu; V_t – teoretyczna objętość produktu.

Jeżeli produkt jest otrzymywany w wyniku kilkuetapowej syntezy, to sumaryczna wydajność jest równa iloczynowi wydajności poszczególnych etapów (1, 2, 3).

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3$$

gdzie: W_1 – wydajność etapu 1; W_2 – wydajność etapu 2; W_3 – wydajność etapu 3.

PRZYKŁAD 5.6.

Oblicz objętość (w warunkach normalnych) tlenku azotu(II) otrzymanego w reakcji jednego mola azotu z tlenem, jeżeli wydajność tej syntezy wynosi 75 %.

Zapisujemy równanie reakcji:

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$$

Z tego równania wynika, że z 1 mola azotu teoretycznie powinny powstać 2 mole tlenku azotu(II), czyli 44,8 dm^3 NO.

Jeżeli $W = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100\ \%$, to $V_p = \frac{W \cdot V_t}{100\ \%}$, czyli $V_{pNO} = 0{,}75 \cdot 44{,}8\ dm^3 = 33{,}6\ dm^3$.

Odpowiedź: Objętość otrzymanego tlenku azotu(II) wynosi 33,6 dm^3.

WARTO WIEDZIEĆ

Prawo Avogadra stanowiło wyjaśnienie prawidłowości zaobserwowanej kilka lat wcześniej przez Gay-Lussaca [ge-lisaka].

Prawo Gay-Lussaca: objętości reagujących gazów i gazowych produktów reakcji, mierzone w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, pozostają do siebie w stosunku niewielkich liczb całkowitych.



▶ Joseph Louis Gay-Lussac, 1778–1850

Podstawą obliczeń stechiometrycznych, a zarazem pierwszym prawem ilościowym w historii chemii, stała się zasada zachowania masy w reakcjach chemicznych, ogłoszona przez Lavoisiera [lawuazjera] w końcu XVIII w. Prawa ilościowe (zachowania masy, stałości składu, stosunków wielokrotnych itp.) zapoczątkowały rozwój nowożytnej chemii.



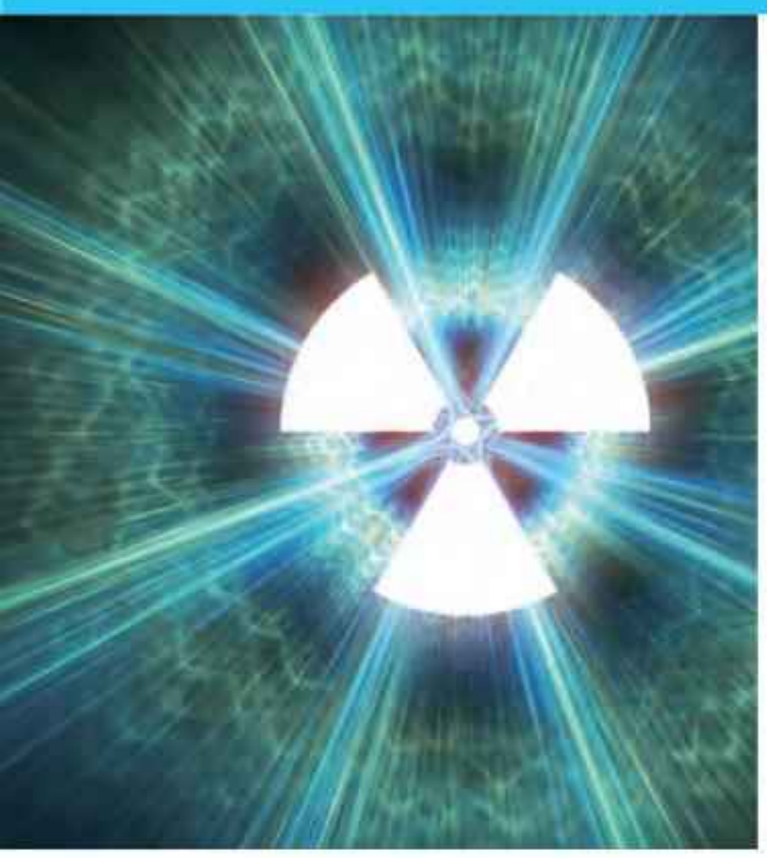
▶ Antoine Laurent Lavoisier, 1743–1794

PODSUMOWANIE

- **Molowa interpretacja równań** reakcji chemicznych polega na założeniu, że symbol pierwiastka lub wzór związku w równaniu reakcji oznacza mol danej substancji.
- **Objętość jednego mola dowolnego gazu** mierzona w warunkach normalnych (czyli 0 °C, 1013 hPa) **wynosi 22,4 dm^3**.
- **Równanie Clapeyrona: $pV = nRT$** może służyć do obliczania objętości gazu w dowolnych warunkach temperatury i ciśnienia.
- **Wydajność reakcji** to stosunek ilości otrzymanego produktu do jego ilości teoretycznej (czyli obliczonej na podstawie równania tej reakcji), wyrażony w procentach.

PYTANIA I ZADANIA

1. Określ, w jakim stosunku molowym, masowym i objętościowym reaguje tlen z wodorem w trakcie tworzenia wody.
2. Na przykładzie syntezy chlorowodoru i amoniaku wyjaśnij, dlaczego stosunek objętości gazowych reagentów, odmierzonych w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, wyraża się niewielkimi liczbami całkowitymi (prawo Gay-Lussaca).
3. Oblicz, ile dm^3 wodoru, odmierzonego w warunkach normalnych, powstanie w reakcji 6,5 g cynku z nadmiarem kwasu siarkowego(VI).
4. Gęstość powietrza w warunkach normalnych wynosi 1,29 g/cm^3. Wśród następujących gazów: wodór, tlen, hel i tlenek węgla(IV) wskaż te, których gęstość jest mniejsza od gęstości powietrza. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.



6. Rodzaje promieniowania jądrowego

- Przyczyny i skutki nietrwałości jąder atomowych
- Właściwości promieniowania jądrowego
- Szkodliwość promieniowania jądrowego
- Ochrona przed promieniowaniem
- Przemysłowe zastosowania radioizotopów

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o budowie jądra atomowego.

Przyczyny i skutki nietrwałości jąder atomowych

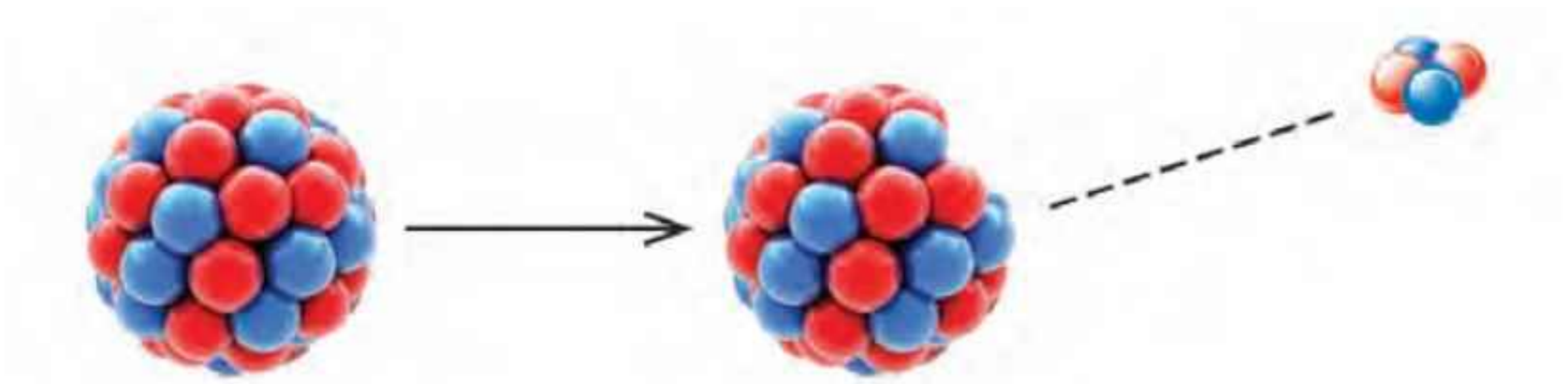
Jądra pierwiastków ciężkich, takich jak uran, tor, rad, polon czy radon, są nietrwałe. Jest to spowodowane głównie konkurencją między przyciąganiem nukleonów tzw. siłami jądrowymi, których zasięg jest bardzo mały, a odpychaniem elektrostatycznym dodatnio naładowanych protonów. Ciężkie jądra ulegają przemianom, którym towarzyszy emisja promieniowania. Najczęściej jest to tzw. **promieniowanie α**.

➔ **Promieniowanie α** polega na emisji cząstek złożonych z dwóch protonów i dwóch neutronów – czyli jąder helu ${}_2^4\mathrm{He}$. W wyniku takiej przemiany powstają nuklidy, których liczba atomowa jest mniejsza o 2, a liczba masowa mniejsza o 4.

$${}_Z^A\mathrm{E} \longrightarrow {}_{Z-2}^{A-4}\mathrm{X} + {}_2^4\mathrm{He} \qquad \text{lub} \qquad {}_Z^A\mathrm{E} \xrightarrow{\alpha} {}_{Z-2}^{A-4}\mathrm{X}$$

Na przykład rozpad α jednego z izotopów polonu można opisać równaniem:

$${}_{84}^{213}\mathrm{Po} \longrightarrow {}_{82}^{209}\mathrm{Pb} + {}_2^4\mathrm{He} \quad \text{lub schematem:} \quad {}_{84}^{213}\mathrm{Po} \xrightarrow{\alpha} {}_{82}^{209}\mathrm{Pb}$$



▲ Schemat rozpadu α

Równanie przemiany promieniotwórczej różni się od równania reakcji chemicznej tym, że opisuje tylko to, co dzieje się z jądrami atomowymi, z pominięciem bilansu ładunku elektronowego, który jest bardzo ważny w równaniach reakcji chemicznych.
Pierwiastki, które nie mają trwałych odmian izotopowych, tylko same izotopy promieniotwórcze (radioizotopy), nazywamy **pierwiastkami promieniotwórczymi**. Ich symbole znajdują się w dolnej części układu okresowego, za symbolem bizmutu.

Pierwiastki o liczbach atomowych mniejszych od 83 są z reguły trwałe (z wyjątkiem technetu i prometu), ale niektóre z nich mają naturalne radioizotopy (izotopy promieniotwórcze) – na przykład tryt ^{3}H, węgiel ^{14}C czy potas ^{40}K. Te izotopy charakteryzują się nadmiarem neutronów w stosunku do protonów i ulegają tzw. **rozpadowi β^-**.

Promieniowanie β^- polega na przemianie neutronu w proton i elektron:

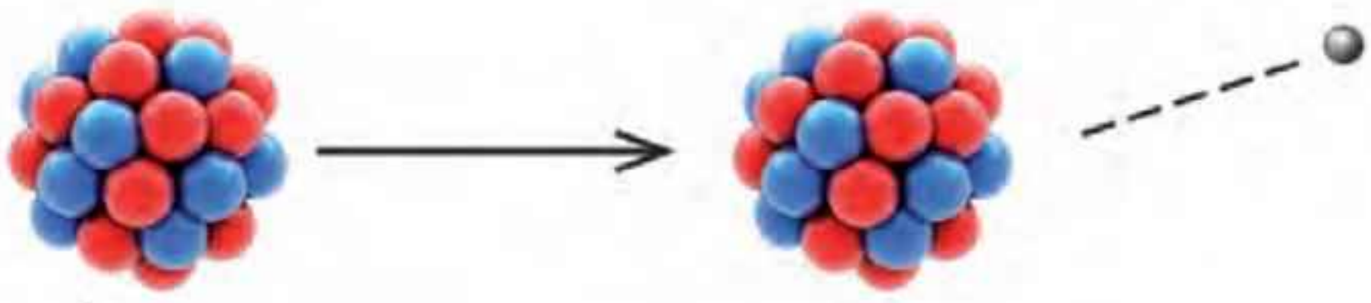
$$n \longrightarrow p + e$$

Emisja cząstki β^- nie powoduje zmiany liczby masowej, natomiast liczba atomowa wzrasta o 1.

$$^{A}_{Z}E \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}X + {}^{0}_{-1}e \qquad \text{lub} \qquad {}^{A}_{Z}E \xrightarrow{\beta^-} {}^{A}_{Z+1}X$$

Na przykład rozpad β^- izotopu ^{40}K można opisać równaniem:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e + \bar{\nu} \quad \text{lub schematem:} \quad {}^{40}_{19}K \xrightarrow{\beta^-} {}^{40}_{20}Ca$$

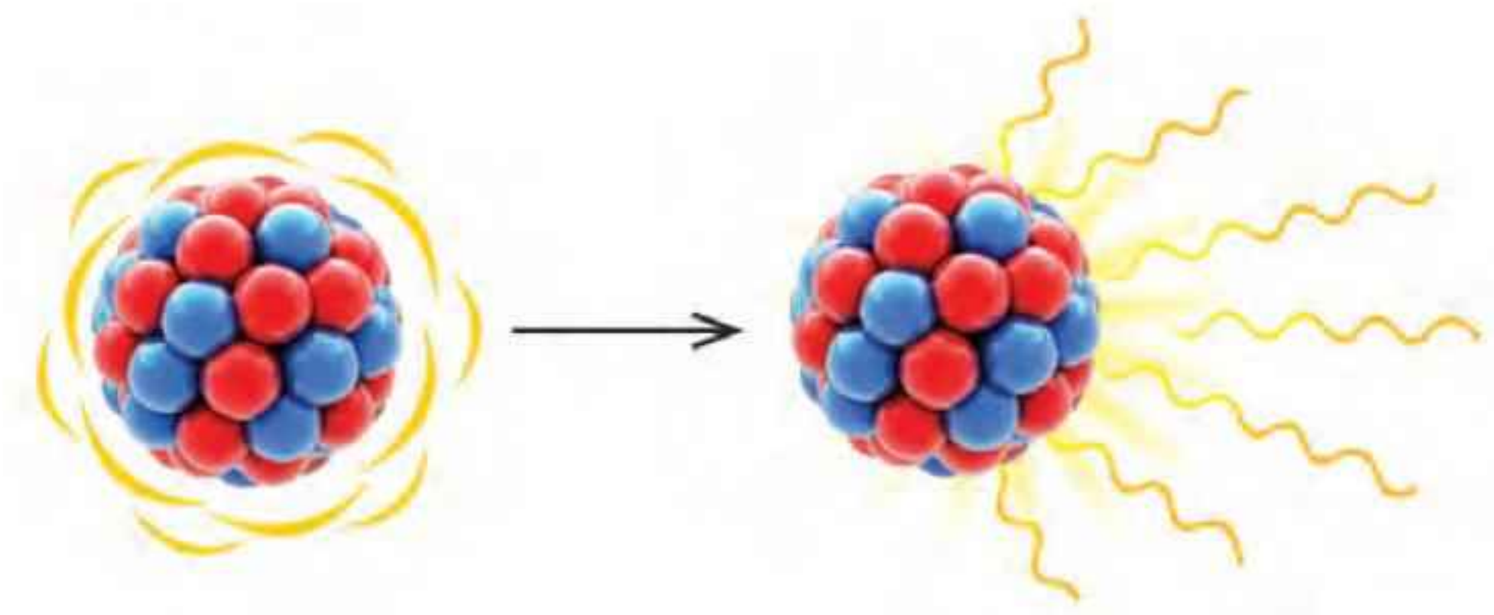


▲ Schemat rozpadu β^-

W równaniu opisującym rozpad β^- potasu ^{40}K znajduje się symbol jeszcze jednego produktu tej przemiany ($\bar{\nu}$). Jest to tzw. **antyneutrino** – elektrycznie obojętna cząstka o zerowej lub niezwykle małej masie. W schemacie, który jest uproszczonym zapisem przemiany β^-, nie uwzględniamy tej cząstki.

Promieniowanie α i β^- ze względu na pochodzenie jest nazywane **jądrowym**. Trzeci rodzaj promieniowania jądrowego nazywa się **promieniowaniem γ**.

Promieniowanie γ polega na emisji wysokoenergetycznych fotonów o długości fali rzędu 10^{-12} m (czyli krótszej niż promieniowania rentgenowskiego). W ten sposób jądra pozbywają się nadmiaru energii, jaki pojawił się w nich np. po emisji cząstek α lub wysokoenergetycznego promieniowania β^-.

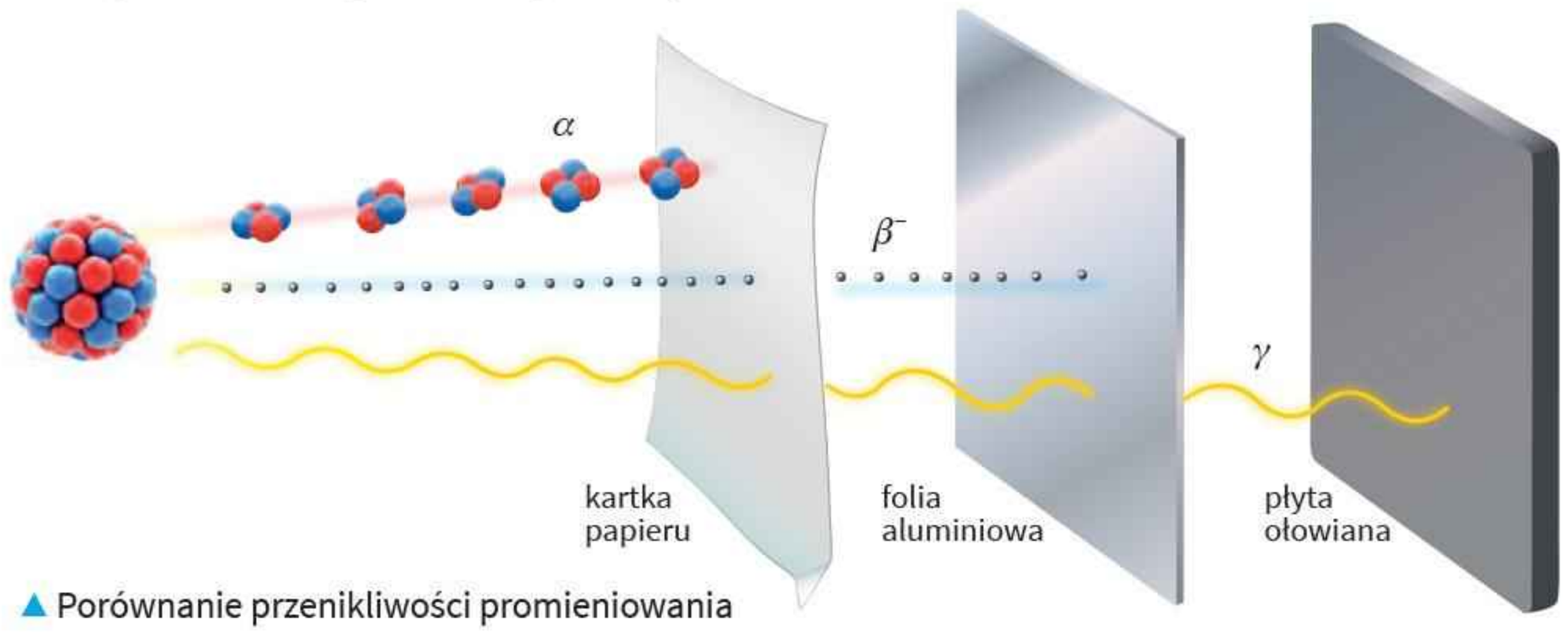


▲ Emisja promieniowania α lub β^- o wysokiej energii może być przyczyną wzbudzenia jądra, które staje się emiterem promieniowania γ

Właściwości promieniowania jądrowego

Wspólną cechą promieniowania jądrowego jest jego zdolność do wytwarzania par jonów w ośrodku, np. w powietrzu, dlatego określa się je również jako promieniowanie jonizujące. Poza tym jednak, ze względu na różną masę i ładunek cząstek promieniowania, ich sposób oddziaływania z materią jest zróżnicowany. **Cząstki α**, obdarzone stosunkowo dużą masą i ładunkiem, silnie oddziałują z atomami ośrodka i dlatego ich zasięg w powietrzu nie przekracza kilku centymetrów. Kartka papieru stanowi wystarczającą osłonę, przez którą to promieniowanie nie przenika, gdyż jest w niej pochłaniane. **Cząstki β^-** powodują nieco mniejszą jonizację powietrza i ich zasięg, w zależności od energii, waha się od kilku do kilkunastu (lub nawet więcej) metrów. Osłoną przed promieniowaniem β^- może być blacha aluminiowa.

Największa przenikliwość cechuje **promieniowanie γ** i emitery tego promieniowania muszą być przechowywane w grubościennych ołowianych pojemnikach, gdyż inne materiały nie stanowią skutecznej bariery dla fotonów γ.



▲ Porównanie przenikliwości promieniowania

Szkodliwość promieniowania jądrowego

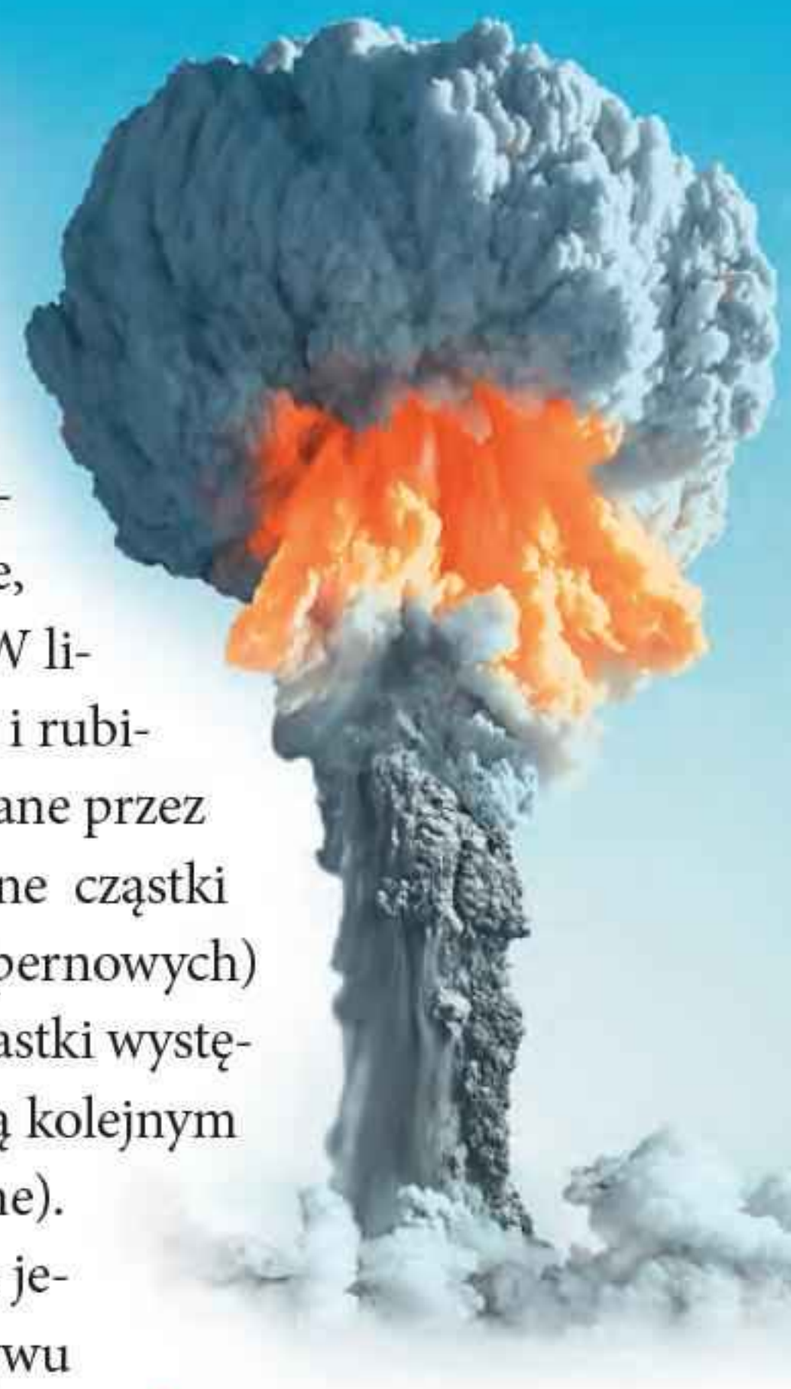
Jonizacja cząsteczek wchodzących w skład komórek organizmu prowadzi do niebezpiecznych zmian chemicznych, np. w kwasach nukleinowych, do zaburzenia syntezy lub metabolizmu białek itp. Na działanie promieniowania najbardziej wrażliwe są komórki rozrodcze i szpik kostny.

Silne napromieniowanie prowadzi do szybkiego wystąpienia zespołu objawów określanych mianem ostrej **choroby popromiennej**. Taka choroba najczęściej kończy się śmiercią po kilku lub kilkunastu dniach. Przewlekła postać choroby popromiennej to niedokrwistość, zaburzenia gospodarki wodno-elektrolitowej i zwiększona zachorowalność na nowotwory.

Cząsteczki wody pod wpływem promieniowania jądrowego ulegają również rozpadowi na wolne rodniki, których destrukcyjne działanie może prowadzić nawet do uszkodzenia materiału genetycznego. Dlatego skutki napromieniowania nie zawsze ujawniają się bezpośrednio po kontakcie z radioizotopem – mogą wystąpić po latach i przenosić się na następne pokolenia.

Ochrona przed promieniowaniem

Przez całe życie jesteśmy narażeni na działanie naturalnego promieniowania, emitowanego przez radioizotopy, które występują w przyrodzie w stosunkowo dużych ilościach. Wiele minerałów zawiera α-promieniotwórcze pierwiastki ciężkie, np. w 1 kg granitu znajduje się ok. 4 mg uranu i 13 mg toru. W litosferze występują β-promieniotwórcze izotopy potasu (^{40}K) i rubidu (^{87}Rb). Ponadto górne warstwy atmosfery są bombardowane przez tzw. **promieniowanie kosmiczne**, czyli wysokoenergetyczne cząstki powstające w kosmosie w wyniku wybuchów gwiazd (np. supernowych) lub procesów zachodzących na Słońcu. Działa ono na pierwiastki występujące w atmosferze i powoduje przemiany jądrowe, które są kolejnym źródłem promieniowania (wtórne promieniowanie kosmiczne).



▲ Grzyb atomowy może mieć wysokość kilku kilometrów

Niewielkie natężenie promieniowania naturalnego, na które jesteśmy stale narażeni, najpewniej nie ma negatywnego wpływu na nasze zdrowie. Należy jednak unikać sytuacji, w której aktywność ta jest zwiększona – zwłaszcza jeżeli substancja promieniotwórcza jest lotna i może być łatwo wchłonięta przez organizm. Niebezpiecznym radioaktywnym pierwiastkiem jest radon – produkt rozpadu α radu. Może się on wydzielać **z granitu lub materiałów budowlanych** zawierających żużel lub duże ilości popiołu. Z tego powodu budynki mieszkalne muszą mieć sprawną wentylację, a pomieszczenia, w których przebywają ludzie, należy często wietrzyć.

Niektóre obszary na Ziemi są skażone izotopami promieniotwórczymi w następstwie prowadzonych tam **prób z bronią jądrową**. Czasem zdarzają się też awarie reaktorów jądrowych, które stwarzają ryzyko większego narażenia ludności na promieniowanie jądrowe. Świadomość zagrożeń związanych ze skażeniem promieniotwórczym powinna prowadzić do całkowitej rezygnacji z broni jądrowej oraz motywować uczonych do opracowania metod i technologii zapewniających bezpieczne korzystanie z energii jądrowej.



▲ Pracownicy narażeni na działanie promieniowania jonizującego noszą kasety radiometryczne

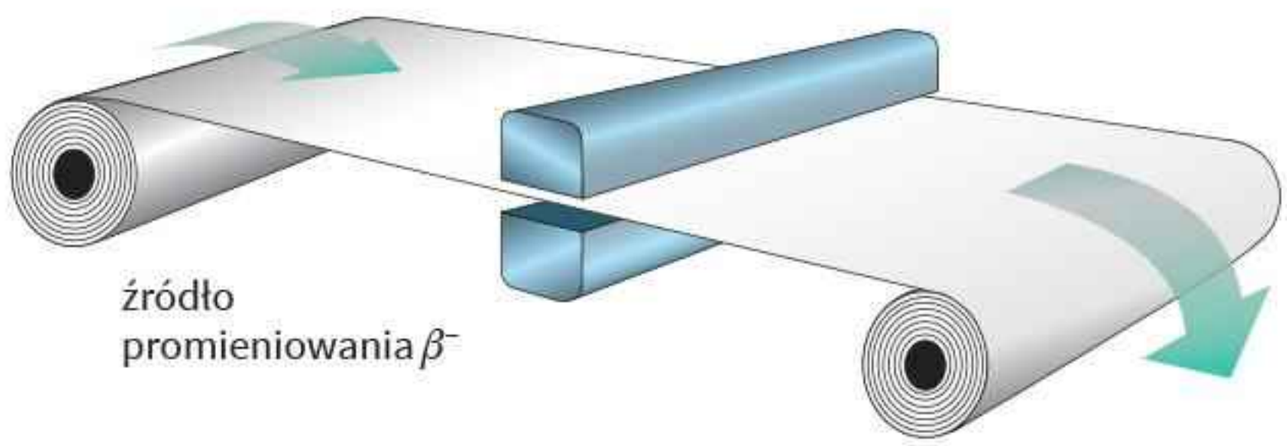
W pracy z emiterami promieniowania jonizującego niezwykle ważne jest przestrzeganie **zasad ochrony radiologicznej**. Zasady te określają odpowiednie wyposażenie laboratorium, bezpieczny czas pracy przy narażeniu na promieniowanie, postępowanie w razie skażenia itp. Pracownicy laboratoriów radioizotopowych są zaopatrywani w tzw. kasety radiometryczne, które podlegają okresowej kontroli, pozwalającej stwierdzić, czy dana osoba nie jest narażona na zbyt wysoką dawkę promieniowania.

Przemysłowe zastosowania radioizotopów

W procesach produkcji papieru, blach, folii itp. ważnym elementem jest kontrola grubości wytwarzanego materiału. Służą do tego urządzenia zwane **grubościomierzami**. Zawierają one źródła promieniowania β^- i γ oraz odpowiednie liczniki. Badany materiał przesuwa się przez grubościomierz między źródłem promieniowania a licznikiem. Jeżeli grubość jest stała, licznik wykazuje stałe natężenie promieniowania. Wzrost grubości materiału powoduje spadek natężenia promieniowania, gdyż większe jest jego pochłanianie.

Materiały takie jak papier, plastik czy cienkie folie metalowe są całkowicie przepuszczalne dla promieniowania γ, więc żeby zbadać ich grubość, trzeba stosować promieniowanie β^- (pochodzące np. od ^{90}Sr lub ^{204}Tl), które jest pochłaniane proporcjonalnie do grubości badanej warstwy. Z kolei grube blachy i płyty metalowe pochłaniałyby całkowicie promieniowanie β^-, więc w urządzeniach służących do pomiaru grubości takich materiałów stosuje się emitery γ, takie jak ^{60}Co lub ^{137}Cs. Zakres pomiaru jest bardzo szeroki i wynosi od ułamków milimetra do kilku centymetrów.

Ciężkie radioizotopy, emitujące promieniowanie α (np. ameryk ^{241}Am), znajdują zastosowanie w urządzeniach przeciwpożarowych.



▲ Schemat działania grubościomierza

Czujnik dymu



W czujniku dymu umieszczony jest izotop α-promieniotwórczy (np. ^{241}Am). Promieniowanie jonizuje powietrze w otwartej komorze (1) między elektrodami zasilanymi z baterii (2). Jeżeli do czujnika dostanie się dym, zmieniają się warunki przepływu prądu i układ sterujący (3) uruchamia dzwonek (4).



WARTO WIEDZIEĆ

Obecnie do kontroli indywidualnego napromieniowania służą **dozymetry termoluminescencyjne**. Zawierają one pastylki wykonane z substancji jonowych – tlenków metali lub soli z domieszkami innych pierwiastków. Pod wpływem promieniowania jonizującego w kryształach jonowych elektrony przeskakują na wyższe poziomy energetyczne, na których zostają „uwięzione". Podczas odczytu detektora pastylki są wygrzewane i wtedy elektrony wracają na niższe poziomy energetyczne, czemu towarzyszy emisja promieniowania elektromagnetycznego (termoluminescencja). Natężenie tego światła jest rejestrowane i za pomocą odpowiednich programów przeliczane na dawkę promieniowania pochłoniętą przez dozymetr.



▲ Dozymetr termoluminescencyjny

PODSUMOWANIE

- **Naturalne izotopy promieniotwórcze** emitują trzy rodzaje promieniowania jądrowego: α, β^-, γ.
- **Cząstki** α to jądra helu ${}^4_2\mathrm{He}$. W wyniku rozpadu α liczba atomowa zmniejsza się o 2, a liczba masowa o 4.
- **Cząstki** β^- to elektrony pochodzące z rozpadu neutronów. Ich emisja nie powoduje zmiany liczby masowej, a liczba atomowa zwiększa się o 1.
- **Promieniowanie** γ to strumień fotonów o bardzo małej długości fali, czyli o wysokiej energii. Jego emisja nie powoduje zmiany masy ani ładunku jądra.
- **Promieniowanie** α, β^-, γ różni się przenikliwością. Najbardziej przenikliwe jest promieniowanie γ, a najmniej α.
- **Należy unikać** narażania się na działanie promieniowania jądrowego, ponieważ może ono powodować nie tylko uszkodzenie lub zniszczenie żywych komórek, lecz także zmiany genetyczne.
- **Promieniowanie** β^- i γ wykorzystuje się w urządzeniach takich jak grubościomierze.
- **Emitery** α są stosowane w czujnikach przeciwpożarowych.

PYTANIA I ZADANIA

1. Opisz właściwości i naturę trzech rodzajów promieniowania jądrowego.
2. Skorzystaj z układu okresowego pierwiastków i napisz w zeszycie równania rozpadu α następujących izotopów: ${}^{238}\mathrm{U}$, ${}^{226}\mathrm{Ra}$, ${}^{219}\mathrm{Rn}$ i ${}^{218}\mathrm{Po}$.
3. Skorzystaj z układu okresowego pierwiastków i napisz w zeszycie równania rozpadu β^- następujących izotopów: ${}^{3}\mathrm{H}$, ${}^{32}\mathrm{P}$, ${}^{35}\mathrm{S}$, ${}^{90}\mathrm{Sr}$ i ${}^{218}\mathrm{Po}$.
4. Wyjaśnij, dlaczego nie byłoby właściwe stosowanie emitera promieniowania β^- w grubościomierzu służącym do kontroli jakości stalowych blach.



7. Czas połowicznego rozpadu i aktywność promieniotwórcza

- Różnice w trwałości izotopów promieniotwórczych
- Obliczenia związane z rozpadem promieniotwórczym
- Zegary geologiczne i archeologiczne

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o budowie atomu i izotopach.

Różnice w trwałości izotopów promieniotwórczych

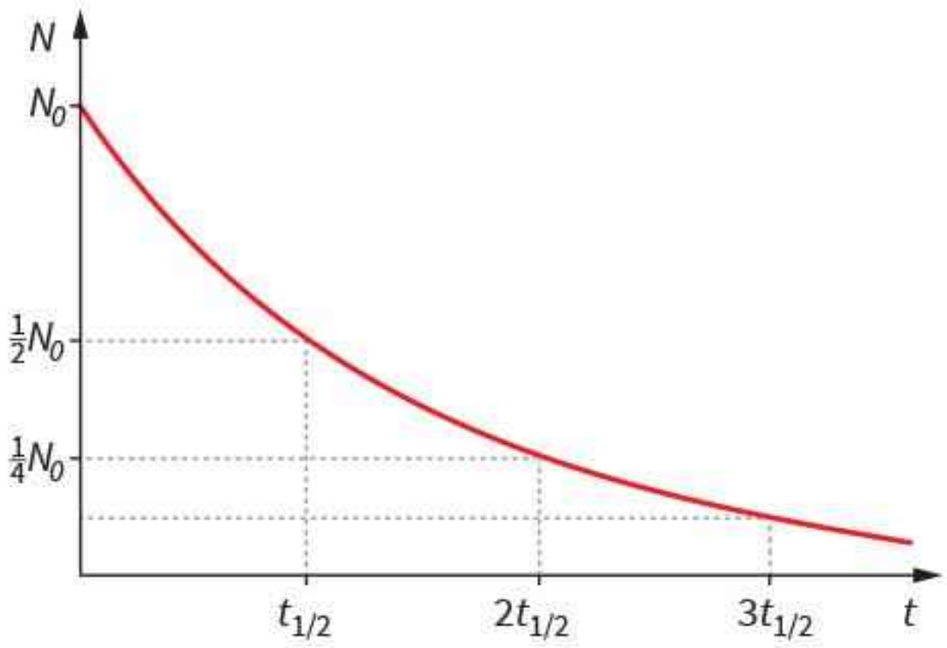
Izotopy promieniotwórcze charakteryzuje m.in. rodzaj emitowanego przez nie promieniowania. Dany izotop może być emiterem jednego lub kilku rodzajów promieniowania, co ilustrują przykłady zamieszczone w tabeli 7.1.

Trzy poznane rodzaje promieniowania jądrowego charakteryzuje różna przenikliwość, czyli nie są one w jednakowym stopniu pochłaniane przez materię. Oddziaływanie promieniowania z materią zależy jednak nie tylko od jego rodzaju, lecz także od **energii**. Energię promieniowania podaje się zwykle w elektronowoltach (1eV = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ J) i jest ona dość zróżnicowana, np. dla cząstek β^- trytu wynosi 18 keV, a dla cząstek β^- węgla ^{14}C jest równa 155 keV.

Inną bardzo ważną cechą radioizotopów jest **szybkość ich rozpadu**. Na tę szybkość nie mają wpływu żadne czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura, ciśnienie czy otoczenie chemiczne radioizotopu. Ustalono, że dogodną metodą wyrażania tej szybkości jest podawanie czasu (okresu) połowicznego rozpadu (zaniku), zwanego również okresem półrozpadu.

Tabela 7.1. Przykłady emiterów promieniowania jądrowego

Radioizotop	Promieniowanie
platyna ^{190}Pt	α
rad ^{226}Ra	α, γ
węgiel ^{14}C	β^-
srebro ^{111}Ag	β^-, γ
bizmut ^{210}Bi	β^-, γ, α



▲ Krzywa rozpadu promieniotwórczego

➔ **Czas połowicznego rozpadu ($t_{1/2}$)** to czas, który musi upłynąć, żeby połowa początkowej ilości izotopu (N_0) uległa przemianie promieniotwórczej.

Dla różnych radioizotopów czas połowicznego rozpadu zmienia się od ułamków sekund do miliardów lat.

Im krótszy jest okres półrozpadu, tym szybszy jest rozpad izotopu, czyli izotop jest mniej trwały. Dla danego preparatu promieniotwórczego można też określić **aktywność**, definiowaną jako liczba rozpadów w jednostce czasu. Radioaktywność preparatu maleje w czasie, w miarę ubytku izotopu promieniotwórczego.

Jednostką aktywności jest bekerel (Bq), czyli jeden rozpad na sekundę. Na przykład próbka substancji, w której zachodzi 20 rozpadów na sekundę, ma aktywność 20 Bq.

Tabela 7.2. Wartości czasu połowicznego rozpadu naturalnych radioizotopów

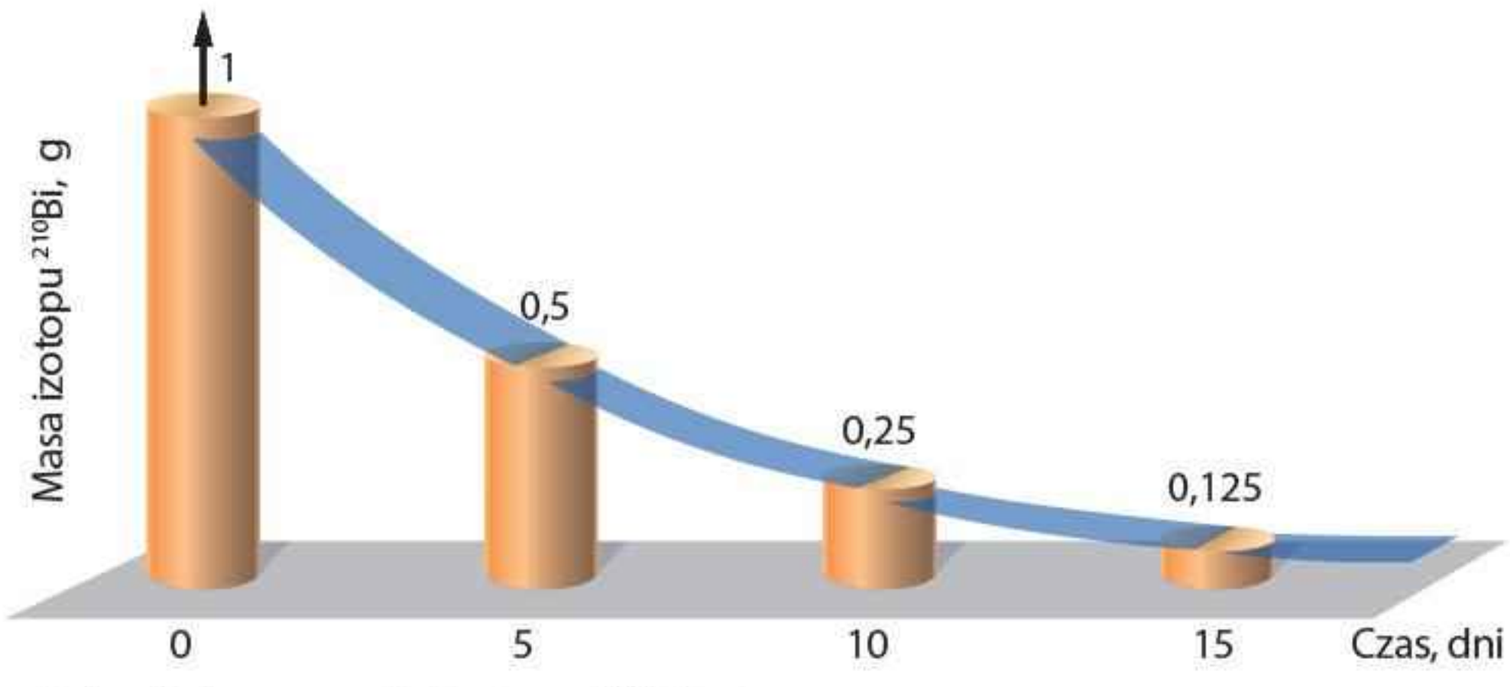
Radioizotop	Czas połowicznego rozpadu
uran ^{238}U	$4{,}5 \cdot 10^9$ lat
rad ^{226}Ra	1600 lat
stront ^{90}Sr	29 lat
rad ^{228}Ra	5,8 lat
polon ^{210}Po	138 dni
bizmut ^{210}Bi	5 dni
bizmut ^{214}Bi	19,9 minuty
polon ^{214}Po	0,00016 sekundy

Obliczenia związane z rozpadem promieniotwórczym

Znajomość wartości czasu połowicznego rozpadu ($t_{1/2}$) pozwala na obliczenie, jaka ilość danego radioizotopu pozostanie z początkowej próbki (m) po upływie określonego czasu.

$$m \xrightarrow{t_{1/2}} 0{,}5\ m \xrightarrow{t_{1/2}} 0{,}25\ m \xrightarrow{t_{1/2}} 0{,}125\ m \text{ itd.}$$

Na przykład z 1 g bizmutu ^{210}Bi, którego czas połowicznego rozpadu wynosi 5 dni, po 5 dniach pozostanie 0,5 g, po 10 dniach 0,25 g, a po 15 dniach 0,125 g.



▲ Wykres zależności masy radioizotopu ^{210}Bi od czasu

W celu określenia ubytku radioizotopu w czasie niebędącym całkowitą wielokrotnością czasu połowicznego rozpadu można skorzystać z zależności:

$$N_t = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

gdzie: N_0 – początkowa liczba atomów radioizotopu; N_t – liczba atomów radioizotopu po upływie czasu t; $t_{1/2}$ – czas połowicznego rozpadu.

PRZYKŁAD 7.1.

Przygotowano próbkę zawierającą 1,2 mg radonu ^{222}Rn, który ulega przemianie α z czasem połowicznego rozpadu 3,8 dnia. **Oblicz masę radonu ^{222}Rn, która pozostanie po 10 dniach.**

Zastępujemy liczby atomów masami i otrzymujemy zależność:

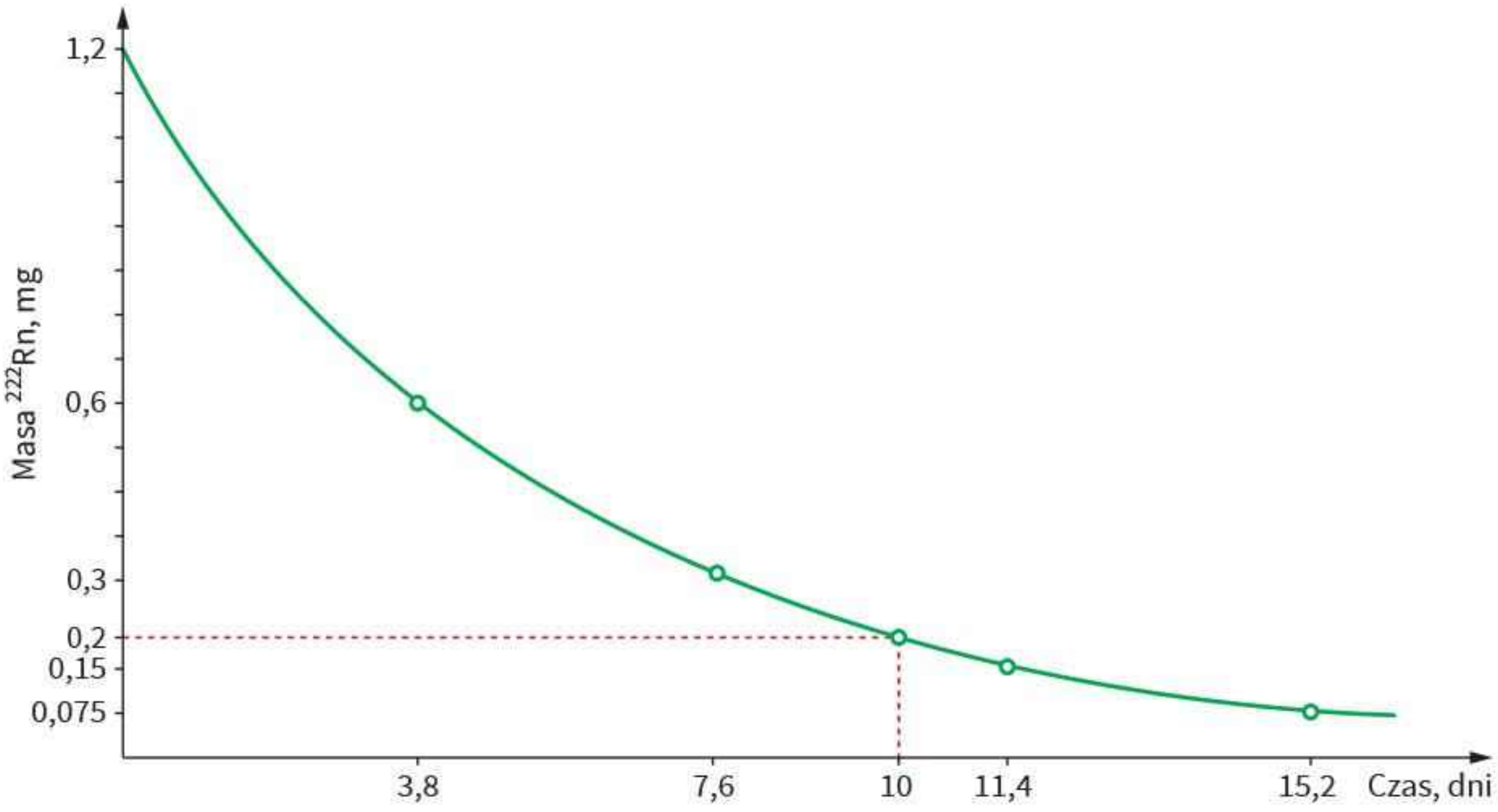
$$m_t = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 1{,}2 \text{ mg} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{10}{3{,}8}}, \text{ stąd: } m_t = 0{,}19 \text{ mg}$$

Odpowiedź: Po 10 dniach pozostanie 0,19 mg radonu ^{222}Rn.

Inna metoda określania ubytku radioizotopu polega na wykreśleniu zależności jego masy lub aktywności promieniotwórczej od czasu. Z takiego wykresu można odczytać szukaną wartość.

PRZYKŁAD 7.2.

Przygotowano próbkę zawierającą 1,2 mg radonu ^{222}Rn, który ulega przemianie α z czasem połowicznego rozpadu 3,8 dnia. **Narysuj wykres zależności masy radonu od czasu. Odczytaj z wykresu masę radonu ^{222}Rn, która pozostanie po 10 dniach.**



Odpowiedź: Odczytana z wykresu wartość to ok. 0,2 mg radonu.

Jak widać, wartość odczytana z wykresu jest bliska obliczonej (przykład 7.1).

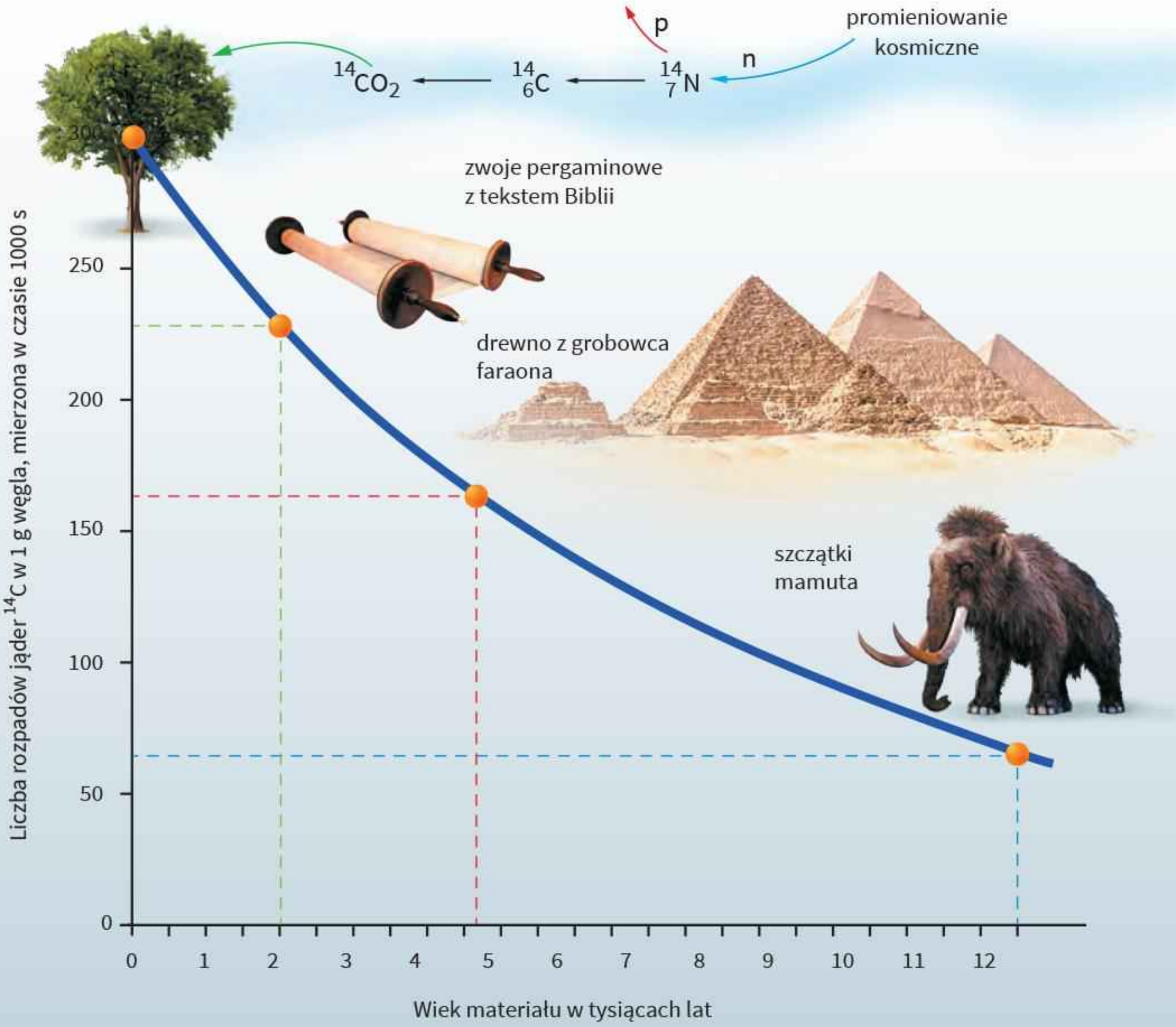
Zegary geologiczne i archeologiczne

Izotopy promieniotwórcze są pomocne przy określaniu wieku obiektów geologicznych. Znajomość produktów przemian promieniotwórczych naturalnych radioizotopów oraz ich czasów połowicznego rozpadu umożliwia wyznaczenie wieku skały na podstawie dokładnej analizy ilościowej jej składu. Taka metoda datowania to tzw. **zegar geologiczny**, którego przykładem może być **zegar helowy**. Cząstki α emitowane np. przez uran są pochłaniane przez otoczenie i zobojętniają się, w wyniku czego powstaje hel, którego większość pozostaje zamknięta wewnątrz minerału. Stwierdzono, że z 1 g uranu w ciągu roku powstaje 10^{-7} cm^3 helu, więc oznaczenie jego zawartości umożliwia określenie wieku skały.

Wiek szczątków organicznych też może być w przybliżeniu określony metodami izotopowymi. W wyniku reakcji jądrowych zachodzących w atmosferze powstają β^- promieniotwórcze izotopy: węgiel ^{14}C i tryt ^{3}H. Zawartość węgla ^{14}C w materii pochodzenia organicznego może służyć do oznaczania jej wieku (**zegar archeologiczny**). Podstawą tej metody (metody węglowej) jest założenie, że zawartość węgla ^{14}C w żyjących organizmach jest taka sama jak w atmosferze, gdyż pobierają one związki węgla z otoczenia: bezpośrednio (rośliny) lub pośrednio (zwierzęta). Od chwili śmierci organizmu skład izotopowy zawartego w nim węgla zaczyna się zmieniać, gdyż już nie przybywa promieniotwórczego izotopu ^{14}C, tylko go ubywa na skutek rozpadu.

Metodą węglową oznaczono wiek wielu cennych materiałów archeologicznych, m.in. drewnianych przedmiotów znalezionych w grobowcach faraonów. Należy jednak zdawać sobie sprawę z pewnych jej ograniczeń. Ze względu na czas połowicznego rozpadu izotopu ^{14}C, który wynosi ok. 5730 lat, metoda węglowa nie może być stosowana do badania materiałów starszych niż 50 tysięcy lat. Ponadto w ostatnim stuleciu skład

Zegar archeologiczny

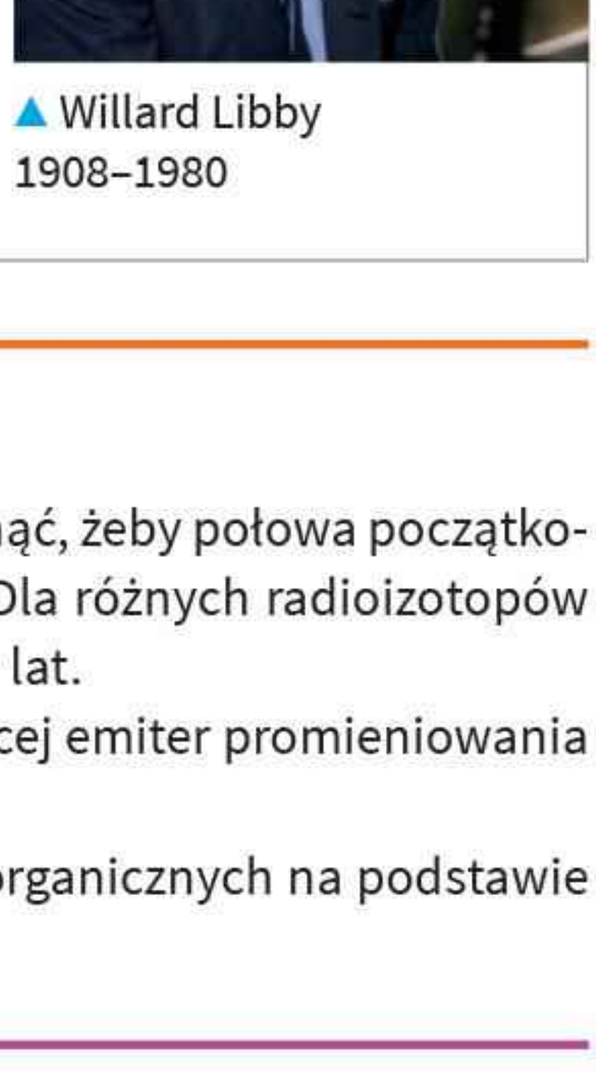


izotopowy węgla w atmosferze zaczął się zmieniać na skutek wzmożonej emisji spalin, prowadzenia próbnych wybuchów nuklearnych itp. Nie wiadomo więc, czy w przyszłości oznaczanie wieku metodą węglową nie będzie obarczone zbyt dużym błędem.

WARTO WIEDZIEĆ

Metoda datowania szczątków organicznych za pomocą węgla ^{14}C została zastosowana po raz pierwszy w 1949 r. przez jej twórcę, Amerykanina Willarda Libby'ego [łilarda libbiego]. Za opracowanie tej metody uczony otrzymał Nagrodę Nobla w 1960 r.

Wadą metody Libby'ego była konieczność spalenia próbki badanego materiału, gdyż do pomiaru aktywności węgla wykorzystuje się CO_2. W ostatnim dziesięcioleciu amerykańscy naukowcy zmodyfikowali tę metodę w taki sposób, że nie pobiera się próbki do spalenia, tylko cały badany obiekt umieszcza w odpowiedniej komorze i poddaje działaniu plazmy (zjonizowanego gazu). W tych warunkach następuje niewielkie powierzchniowe utlenianie badanego przedmiotu, podczas którego powstaje CO_2 w ilości wystarczającej do pomiaru aktywności, a przedmiot pozostaje nieuszkodzony.



▲ Willard Libby
1908–1980

PODSUMOWANIE

- **Czas połowicznego rozpadu** jest to czas, który musi upłynąć, żeby połowa początkowej ilości izotopu uległa przemianie promieniotwórczej. Dla różnych radioizotopów przyjmuje on wartości od ułamków sekundy do miliardów lat.
- **Zegar geologiczny** pozwala określić wiek skały zawierającej emiter promieniowania α na podstawie ilości zgromadzonego w skale helu.
- **Zegar archeologiczny** pozwala określić wiek szczątków organicznych na podstawie aktywności zawartego w nich izotopu węgla ^{14}C.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wyszukaj w dostępnych źródłach 5 emiterów α występujących w przyrodzie i uszereguj je według rosnącego czasu połowicznego rozpadu.
2. Po upływie 180 dni w próbce zawierającej początkowo 4 g pewnego izotopu pozostał jego 1 g. Określ, jaki jest czas połowicznego rozpadu tego izotopu.
3. Próbka zawiera 1,2 g izotopu o czasie połowicznego rozpadu 12 dni. Określ, po jakim czasie masa izotopu w próbce zmaleje do 150 mg.
4. Badana próbka zawierała izotop promieniotwórczy, którym mógł być rad ^{228}Ra lub polon ^{210}Po. Stwierdzono, że po upływie 6 miesięcy aktywność tej próbki zmalała o ponad 50 %. Rozstrzygnij, który z wymienionych radionuklidów znajdował się w próbce.



8. Sztuczne reakcje jądrowe

- Pierwsze sztuczne przemiany jądrowe
- Współczesne metody otrzymywania sztucznych izotopów
- Synteza pierwiastków superciężkich
- Radioizotopy w medycynie

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o rodzajach promieniowania jądrowego.

Pierwsze sztuczne przemiany jądrowe

W odróżnieniu od rozpadu promieniotwórczego, który zachodzi samorzutnie, wymuszone przemiany jądrowe nazywa się **reakcjami jądrowymi** lub **sztucznymi reakcjami jądrowymi**.

Pierwsze poznane reakcje jądrowe zachodziły z udziałem naturalnego promieniowania α, które było pochłaniane przez jądra lekkich pierwiastków. Prowadziło to do powstania nietrwałego jądra, które ulegało rozpadowi na jądra innych pierwiastków. **Pierwszą taką reakcję jądrową** zaobserwował Ernest Rutherford w 1919 r. Był to proces powstawania jądra tlenu ^{17}O w reakcji azotu ^{14}N z cząstką α emitowaną przez izotop polonu ^{214}Po. Przemianę przebiegającą podczas tego eksperymentu można opisać równaniem:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{18}_{9}F^{*} \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

Symbol $^{18}_{9}F^{*}$, który oznacza powstające przejściowo nietrwałe jądro, można pominąć – wtedy równanie tej reakcji jądrowej będzie miało postać:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

Ponieważ w reakcjach jądrowych zwykle biorą udział cząstki α, protony lub neutrony, często stosuje się jeszcze bardziej uproszczony zapis tych przemian. Podaje się najpierw symbol substratu, następnie w nawiasie symbole cząstek pochłanianych i emitowanych podczas tej przemiany, a na końcu symbol produktu. Zapisane w taki sposób równanie omówionej wyżej reakcji jądrowej ma postać:

$$^{14}_{7}N(\alpha,p)^{17}_{8}O$$

W doświadczeniu, które doprowadziło do odkrycia neutronu, beryl ^{9}Be był bombardowany cząstkami α, co powodowało emisję nieznanego wtedy, przenikliwego promieniowania. W opisie tego eksperymentu James Chadwick [dżejms czedłik] zaproponował następujący schemat:

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

i nazwał powstające cząstki **neutronami**. Uproszczony zapis tego równania ma postać:

$$^{9}_{4}Be(\alpha,n)^{12}_{6}C$$

Współczesne metody otrzymywania sztucznych izotopów

Przez dłuższy czas cząstki α emitowane przez naturalne nuklidy promieniotwórcze były jedynym czynnikiem inicjującym reakcje jądrowe. Jednak w II połowie XX w. skonstruowano wiele urządzeń, za pomocą których można uzyskać wiązkę wysokoenergetycznych protonów, neutronów lub deuteronów (jąder deuteru), które są zdolne do wywołania reakcji jądrowych.

Sztuczne przemiany jądrowe są szeroko wykorzystywane do otrzymywania izotopów promieniotwórczych. Warto podkreślić, że takie same produkty można otrzymać w wyniku różnych reakcji jądrowych, np. izotop sodu ^{24}Na powstaje w reakcjach opisanych schematami:

- $^{23}Na(n,\gamma)^{24}Na$
- $^{24}Mg(n,p)^{24}Na$
- $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$

W jednej reakcji jądrowej może także powstawać wiele różnych produktów, np. podczas bombardowania jąder glinu ^{27}Al deuteronami powstają nietrwałe jądra krzemu ^{29}Si, które rozpadają się na kilka różnych sposobów. Opisuje to poniższy schemat:

$$^{27}Al + {}^{2}H \longrightarrow {}^{29}Si^{*} \begin{cases} \longrightarrow {}^{25}Mg + {}^{4}He \\ \longrightarrow {}^{28}Al + {}^{1}H \\ \longrightarrow {}^{28}Si + {}^{1}n \\ \longrightarrow {}^{24}Na + {}^{1}H + {}^{4}He \end{cases}$$

Synteza pierwiastków superciężkich

Sztuczne przemiany jądrowe służą również do otrzymywania superciężkich pierwiastków, o liczbach atomowych powyżej 104. W metodzie nazywanej „zimną syntezą" stosuje się najcięższe trwałe jądra jako tzw. tarcze, bombardowane odpowiednio przyspieszonymi jonami lżejszych pierwiastków.

Na przykład w reakcji ołowiu ^{208}Pb z jonami niklu ^{62}Ni otrzymano kilka atomów pierwiastka o liczbie atomowej 110, który nazwano darmsztadtem (symbol Ds). Liczba masowa powstałego izotopu wynosiła 269:

$$^{208}_{82}Pb + {}^{62}_{28}Ni \longrightarrow {}^{269}_{110}Ds + {}^{1}_{0}n$$

Gdy taką samą tarczę (^{208}Pb) bombardowano jonami cynku ^{70}Zn, udało się zidentyfikować jako produkt nuklid o liczbie atomowej 112 i liczbie masowej 277. Pierwiastek ten nazwano kopernikiem (symbol Cn):

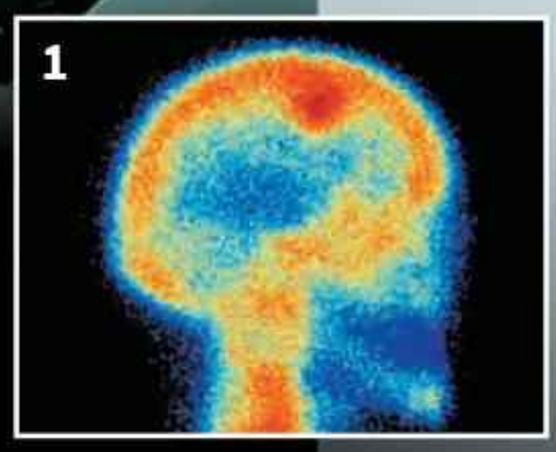
$$^{208}_{82}Pb + {}^{70}_{30}Zn \longrightarrow {}^{277}_{112}Cn + {}^{1}_{0}n$$

Radioizotopy w medycynie

Medycyna nuklearna oferuje pacjentom szereg metod diagnostyki i terapii z zastosowaniem tzw. radiofarmaceutyków, czyli biologicznie czynnych substancji zawierających izotopy promieniotwórcze.

Obrazowanie narządów za pomocą radioizotopów nosi nazwę scyntygrafii. W skład radiofarmaceutyków stosowanych przy scyntygrafii najczęściej wchodzą izotopy ^{131}I oraz ^{99m}Tc.

Pozytonowa tomografia emisyjna (PET) to metoda diagnostyczna, która precyzyjnie lokalizuje zmiany chorobowe. Do organizmu pacjenta wprowadzana jest biologicznie czynna substancja, zawierająca emiter promieniowania β^+. Substancja ta kumuluje się w chorych tkankach, np. guzach nowotworowych, których położenie można dokładnie określić po zarejestrowaniu promieniowania γ powstającego w wyniku zderzenia pozytonów z elektronami.





Obrazy scyntygrafii

1 – mózgu

2 – wątroby

3 – całego ciała

WARTO WIEDZIEĆ

W 1932 r. Maria Skłodowska-Curie podarowała Polsce 1 g radu, co otworzyło nowe możliwości walki z nowotworami. Powstał wtedy w Warszawie Instytut Radowy, znany obecnie jako Instytut Onkologii.

W czasie II wojny światowej dyrekcja Instytutu ukryła próbki radu w różnych miejscach, żeby uchronić je przed konfiskatą. Po zakończeniu wojny nie wszystkie pojemniki zostały odnalezione. W 1998 r. w nowo otwartej szatni dla pracowników uległy zaczernieniu klisze w dozymetrach przypiętych do pozostawionych tam fartuchów. Okazało się, że w znajdującym się obok szatni kanale wentylacyjnym zostało ukryte kilka mg radu.



▶ Pomnik Marii Skłodowskiej-Curie przed Instytutem Onkologii w Warszawie

PODSUMOWANIE

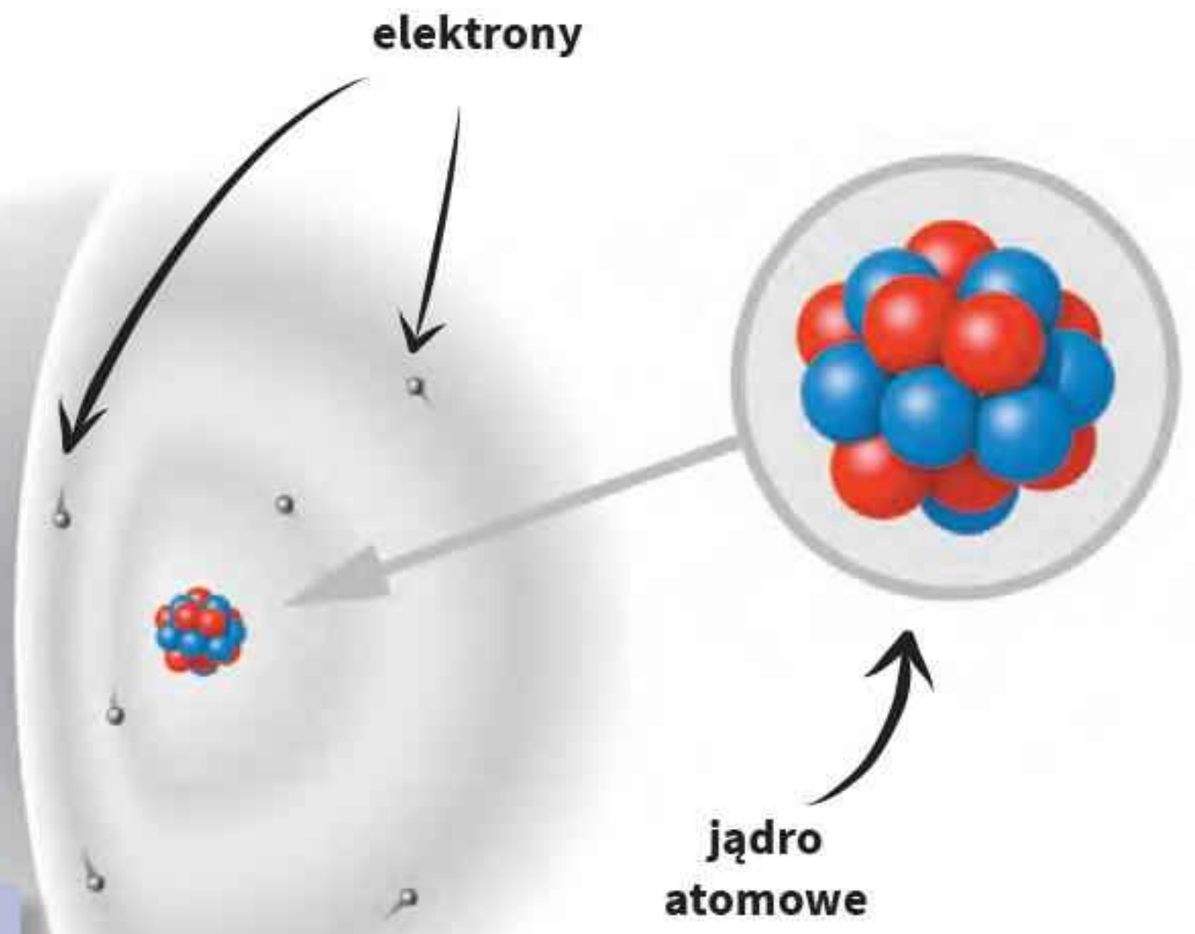
- **Sztuczne reakcje jądrowe** to przemiany wymuszone przez bombardowanie jąder atomowych różnymi cząstkami.
- **Pierwsze sztuczne przemiany jądrowe** były wywoływane przez naturalne promieniowanie α, którego działaniu poddawano lekkie jądra.
- **Obecnie izotopy promieniotwórcze**, które nie występują w przyrodzie, otrzymuje się w reakcjach z udziałem odpowiednio przyspieszonych protonów, neutronów lub deuteronów.
- **Bombardowanie** najcięższych trwałych jąder lżejszymi jonami prowadzi do powstania atomów pierwiastków superciężkich, o liczbach atomowych powyżej 104.
- **Wiele izotopów** promieniotwórczych ma zastosowanie w medycynie.
- **Pozytonowa tomografia emisyjna** (PET) jest nowoczesną metodą diagnostyczną, w której stosuje się emitery promieniowania β^+.

PYTANIA I ZADANIA

1. Napisz w zeszycie równania reakcji jądrowych, w wyniku których powstaje izotop sodu ^{24}Na. Skorzystaj ze schematów podanych w rozdziale.
2. Uzupełnij w zeszycie równania reakcji jądrowych symbolami odpowiednich cząstek.
   $^{10}_{5}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{13}_{7}\text{N} + \square$
   $^{14}_{7}\text{N} + \square \longrightarrow {}^{11}_{6}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He}$
3. W wyniku rozpadu β^- nuklidu ^{99}Mo powstaje wzbudzone jądro ^{99m}Tc, które jest emiterem promieniowania γ. Litera „m” przy liczbie masowej 99 oznacza, że to jądro technetu jest metastabilne, czyli emisja γ nie następuje natychmiast po przemianie β^-, tylko z pewnym opóźnieniem. Wyszukaj w dostępnych źródłach przykłady dwóch związków znakowanych technetem ^{99m}Tc, które mają zastosowania w terapii medycznej.

Liczby opisujące atom





Liczba masowa (*A*)

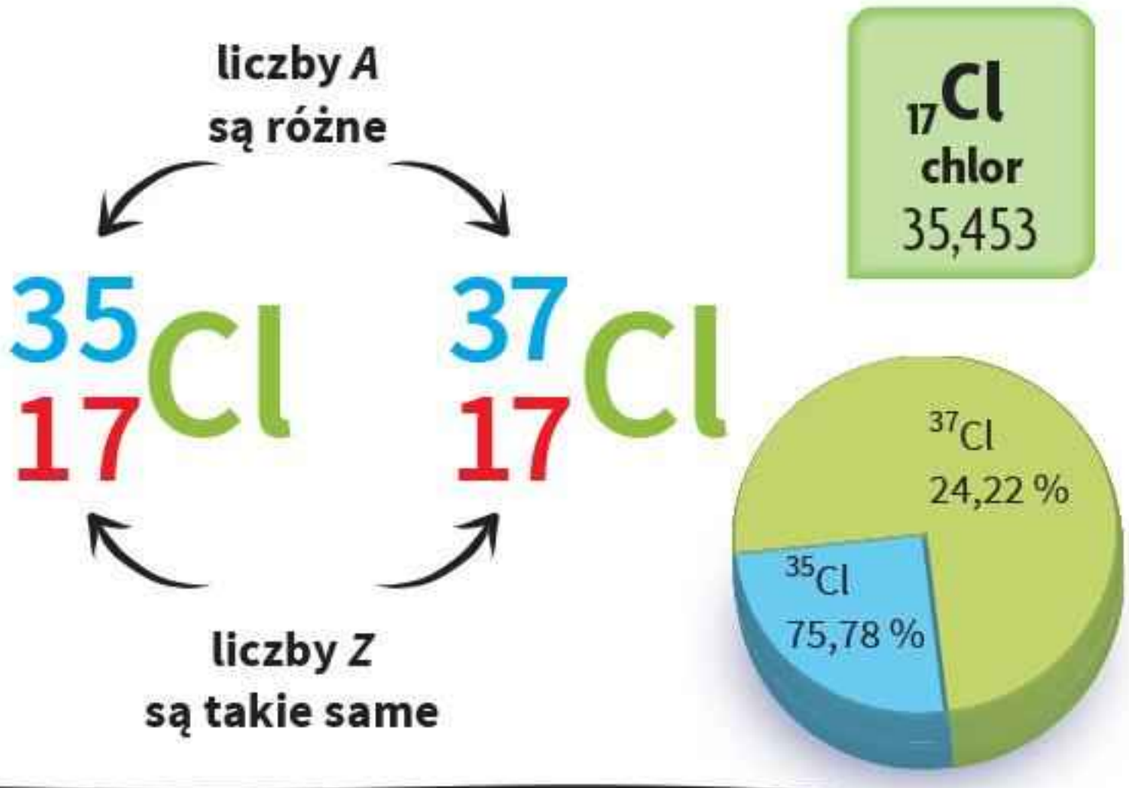
to sumaryczna liczba nukleonów, czyli protonów i neutronów w jądrze.

Liczba atomowa (*Z*)

to liczba protonów w jądrze, czyli wartość dodatniego ładunku jądra. Jest ona równa liczbie elektronów w przestrzeni wokół jądra.

Izotopy

to odmiany danego pierwiastka różniące się liczbą neutronów. Większość pierwiastków występuje w przyrodzie w postaci mieszaniny izotopów i masa atomowa pierwiastka jest średnią masą tej mieszaniny.



Mol

to jednostka ilości materii zawierająca $6{,}02 \cdot 10^{23}$ obiektów elementarnych, którymi mogą być atomy, cząsteczki, jony lub elektrony.

$1\ mol = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ drobin$

Stała Avogadra (N_A)

to liczba drobin w 1 molu substancji. Wskazuje ona, ile razy jednostka masy atomowej (u) jest mniejsza od 1 g.

$6{,}02 \cdot 10^{23}\ u = 1\ g$

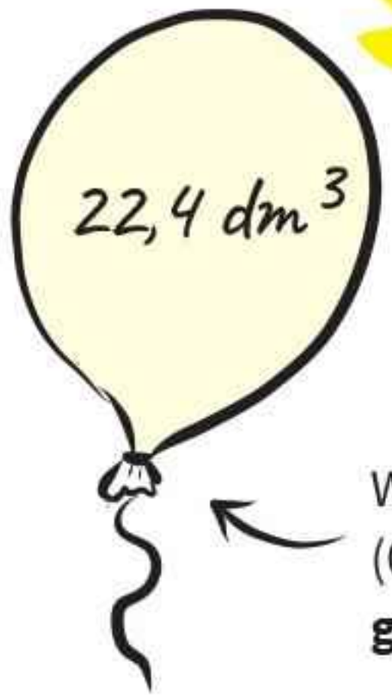
Masa molowa

to masa jednego mola pierwiastka lub związku chemicznego, wyrażona w $\frac{g}{mol}$.

Jest ona liczbowo równa masie atomowej pierwiastka lub masie cząsteczkowej związku.

$$M = \frac{m}{n}$$

Objętość molowa



to objętość, którą zajmuje 1 mol substancji w określonych warunkach temperatury i ciśnienia.

W warunkach normalnych (0 °C, 1013 hPa) **1 mol dowolnego gazu** zajmuje objętość **22,4 dm³**.

Objętość gazu w dowolnych warunkach temperatury i ciśnienia oblicza się z **równania Clapeyrona**.

$$pV = nRT$$

Interpretacja równania reakcji chemicznej

Interpretacja równania reakcji	$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)}$		
	substraty		produkt
	$H_{2(g)}$	$Cl_{2(g)}$	$2\,HCl_{(g)}$
molowa	1 mol	1 mol	2 mole
masowa	2 g	71 g	73 g
	73 g		73 g
objętościowa (w warunkach normalnych)	22,4 dm^3	22,4 dm^3	44,8 dm^3
ilościowa (liczba cząsteczek)	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$1{,}204 \cdot 10^{24}$
mieszana	1 mol	71 g	44,8 dm^3

Wzór empiryczny

(nazywany też elementarnym) pokazuje, jaki jest stosunek liczb atomów poszczególnych pierwiastków w cząsteczce związku.

Wzór rzeczywisty

może być wielokrotnością wzoru empirycznego i do jego obliczenia jest potrzebna wartość masy molowej związku.

wzory empiryczne	wzory rzeczywiste
CH	C_2H_2, C_6H_6
NH_3	NH_3
HO	H_2O_2

Wydajność reakcji (W)

jest to wyrażony w procentach stosunek ilości produktu (m_p, V_p) do jego ilości teoretycznej (m_t, V_t), czyli obliczonej na podstawie równania tej reakcji.

$$W = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\,\%$$

$$W = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100\,\%$$

Jeżeli produkt jest otrzymywany **w wyniku kilkuetapowej syntezy**, to sumaryczna **wydajność jest równa iloczynowi** wydajności poszczególnych etapów (W_1, W_2, W_3).

Kilka etapów syntezy

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3$$

Naturalne promieniowanie jądrowe

Symbole naturalnego promieniowania jądrowego	α	β^-	γ
Rodzaj cząstek i ich ładunek	jądra helu (2+)	elektrony (−)	wysokoenergetyczne fotony (0)
Emitery promieniowania	większość ciężkich jąder o $Z > 83$	lekkie jądra z nadmiarem neutronów	jądra wzbudzone po emisji cząstek α lub β^-
Przykłady emiterów	^{190}Pt, ^{238}U	^{3}H, ^{14}C	^{226}Ra (α, γ) ^{111}Ag (β^-, γ)



Izotopy promieniotwórcze

występujące w przyrodzie są źródłem promieniowania naturalnego.
Jest nim również promieniowanie kosmiczne.

Czas połowicznego rozpadu

izotopu promieniotwórczego jest to czas, który musi upłynąć, żeby początkowa ilość izotopu zmniejszyła się o połowę.



1. Wykonaj polecenia.

a) Wśród poniższych symboli wskaż te, które przedstawiają nuklidy o takiej samej liczbie neutronów.

$$^{35}_{16}S,\ ^{35}_{17}Cl,\ ^{39}_{19}K,\ ^{36}_{18}Ar,\ ^{37}_{17}Cl$$

b) Wśród poniższych symboli wskaż te, które opisują izotopy tego samego pierwiastka.

$$^{116}_{50}E,\ ^{116}_{49}E,\ ^{118}_{50}E,\ ^{115}_{48}E$$

2. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Liczba atomowa to sumaryczna liczba protonów i elektronów w atomie.	**P**	**F**
2.	Izotopy danego pierwiastka mogą się różnić liczbą atomową.	**P**	**F**
3.	Atomy różnych pierwiastków nie mogą mieć takiej samej liczby atomowej, ale mogą mieć taką samą liczbę masową.	**P**	**F**

3. Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

Pierwiastki są uporządkowane w układzie okresowym zgodnie ze wzrostem ich (liczby atomowej / masy atomowej). Skład izotopowy pierwiastka ma wpływ na jego (położenie w układzie okresowym / masę atomową). Większość pierwiastków występujących w przyrodzie (nie ma trwałych izotopów / ma trwałe izotopy).

4. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

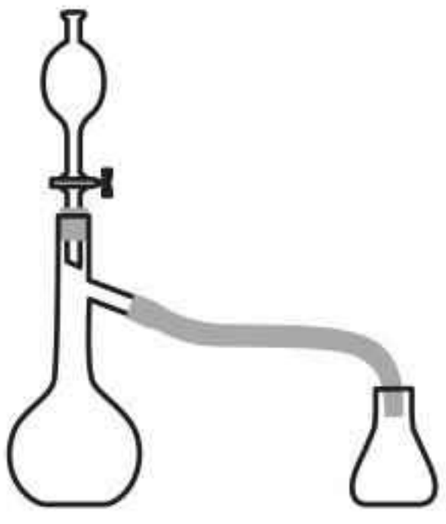
1.	Jon $^{134}_{56}Ba^{2+}$ ma więcej neutronów niż protonów i więcej protonów niż elektronów.	**P**	**F**
2.	W jonie $^{134}_{56}Ba^{2+}$ są o dwa protony więcej niż w atomie $^{134}_{56}Ba$.	**P**	**F**
3.	W jonie $^{138}_{56}Ba^{2+}$ jest tyle samo elektronów, co w jonie $^{134}_{56}Ba^{2+}$.	**P**	**F**

5. Na rysunkach są pokazane zestawy do laboratoryjnego otrzymywania gazów.
Zwróć uwagę na sposób zbierania produktu gazowego i zdecyduj, który zestaw mógłby zostać użyty do otrzymywania HCl, a który do NH_3. Uzasadnij swój wybór.

I.



II.



6. Reakcję redukcji tlenku chromu wodorem opisuje równanie:

$$Cr_2O_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,Cr + 3\,H_2O$$

Uzupełnij tabelę w zeszycie. Wpisz liczby moli substratów i produktów w taki sposób, żeby w każdym wierszu znalazły się stechiometryczne ilości reagentów (czyli takie, jakie wynikają z równania reakcji).

Cr_2O_3	H_2	Cr	H_2O
0,1 mola			
	6,72 dm^3 (war. norm.)		
		2,6 g	
			$3{,}612 \cdot 10^{24}$ cząsteczek

7. Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

Objętość mola tlenu w warunkach normalnych jest (taka sama jak / większa niż / mniejsza niż) objętość jednego mola wodoru pod ciśnieniem 1013 hPa, w temperaturze 25 °C. Mol dowolnego gazu w danych warunkach ma taką samą (masę / objętość) i taką samą liczbę (atomów / cząsteczek).

8. Podczas spalania próbki pewnego związku organicznego o masie 3,7 g otrzymano jako jedyne produkty CO_2 i H_2O, których masy wynosiły odpowiednio 8,8 g oraz 4,5 g. **Wyprowadź wzór empiryczny tego związku organicznego.**

9. Oblicz objętość (w warunkach normalnych) amoniaku otrzymanego w reakcji 2 moli azotu z wodorem, jeżeli wydajność tej syntezy wynosi 45 %.

10. Przyjmij, że siarka występująca w przyrodzie składa się tylko z dwóch izotopów, różniących się liczbą neutronów o 2. Masa atomowa siarki $m_S = 32{,}08$ u.
Oblicz zawartość procentową izotopu ^{32}S w siarce występującej w przyrodzie.

11. W pewnym procesie przemysłowym w ciągu jednej godziny wydziela się 30 dm^3 SO_2 – w temperaturze 100 °C i pod ciśnieniem 1013 hPa.
Oblicz, ile gramów NaOH musi znaleźć się w płuczce służącej do pochłaniania SO_2, jeżeli cały proces trwa 6 godzin.

12. Oblicz, w jakim stosunku molowym należy zmieszać azotan(V) potasu z azotanem(V) wapnia, żeby otrzymana mieszanina zawierała 18 % mas. potasu.

13. Fosforan(V) wapnia $Ca_3(PO_4)_2$ przereagował z kwasem fosforowym(V) H_3PO_4 w stosunku molowym 1 : 1.
Podaj wzór otrzymanego produktu.

14. Naturalny stront ma cztery stabilne izotopy. Ich charakterystykę podano w tabeli.

Liczba masowa izotopu	Masa atomowa izotopu, u
84	83,9134
86	85,9093
87	86,9089
88	87,9056

Zawartość procentowa izotopu o najmniejszej i największej liczbie neutronów wynosi odpowiednio 0,56 % i 82,58 %.

Oblicz zawartość procentową pozostałych izotopów, jeżeli wiadomo, że średnia masa atomowa strontu wynosi 87,6166 u. Wyniki podaj z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.

15. Poniżej podano cztery równania opisujące naturalne i sztuczne przemiany jądrowe.

1. $^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{12}_{6}\mathrm{C}$

2. $^{226}_{91}\mathrm{Pa} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{222}_{89}\mathrm{Ac}$

3. $^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{16}_{8}\mathrm{O}$

4. $^{214}_{83}\mathrm{Bi} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{214}_{84}\mathrm{Po}$

Na podstawie równań oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Do naturalnych przemian jądrowych zaliczamy przemiany 1 i 2.	**P**	**F**
2.	W przemianach 2 i 3 emitowane są cząstki α.	**P**	**F**
3.	Tylko reakcja 4 jest przykładem rozpadu β.	**P**	**F**
4.	Do sztucznych przemian jądrowych nie zaliczymy przemiany 3.	**P**	**F**
5.	Przemiana 1 jest przykładem reakcji jądrowej.	**P**	**F**

16. Ameryk jest miękkim, srebrzystobiałym metalem, którego wszystkie izotopy są promieniotwórcze. Jego α-promieniotwórczy izotop ^{241}Am jest wykorzystywany w precyzyjnych urządzeniach pomiarowych i czujnikach dymu. Można go otrzymać podczas bombardowania jądra plutonu ^{239}Pu neutronami, co obrazuje następujący schemat.

$$^{239}\mathrm{Pu}(2\mathrm{n}, \beta^{-})^{241}\mathrm{Am}$$

Wykonaj polecenia.

a) Zapisz w zeszycie równania obrazujące otrzymywanie izotopu ^{241}Am oraz jego właściwości promieniotwórcze.

b) Wskaż w zapisanych równaniach przemian jądrowych niestabilny izotop, w którego jądrze znajduje się najmniej neutronów.

17. Wyznacz wzór elementarny i rzeczywisty związku tlenu z potasem, jeżeli wiadomo, że zawartość procentowa tlenu (procent masowy) w tym związku wynosi 29,1 %, a jego masa molowa jest o 2 g większa od masy molowej tlenku azotu(V).

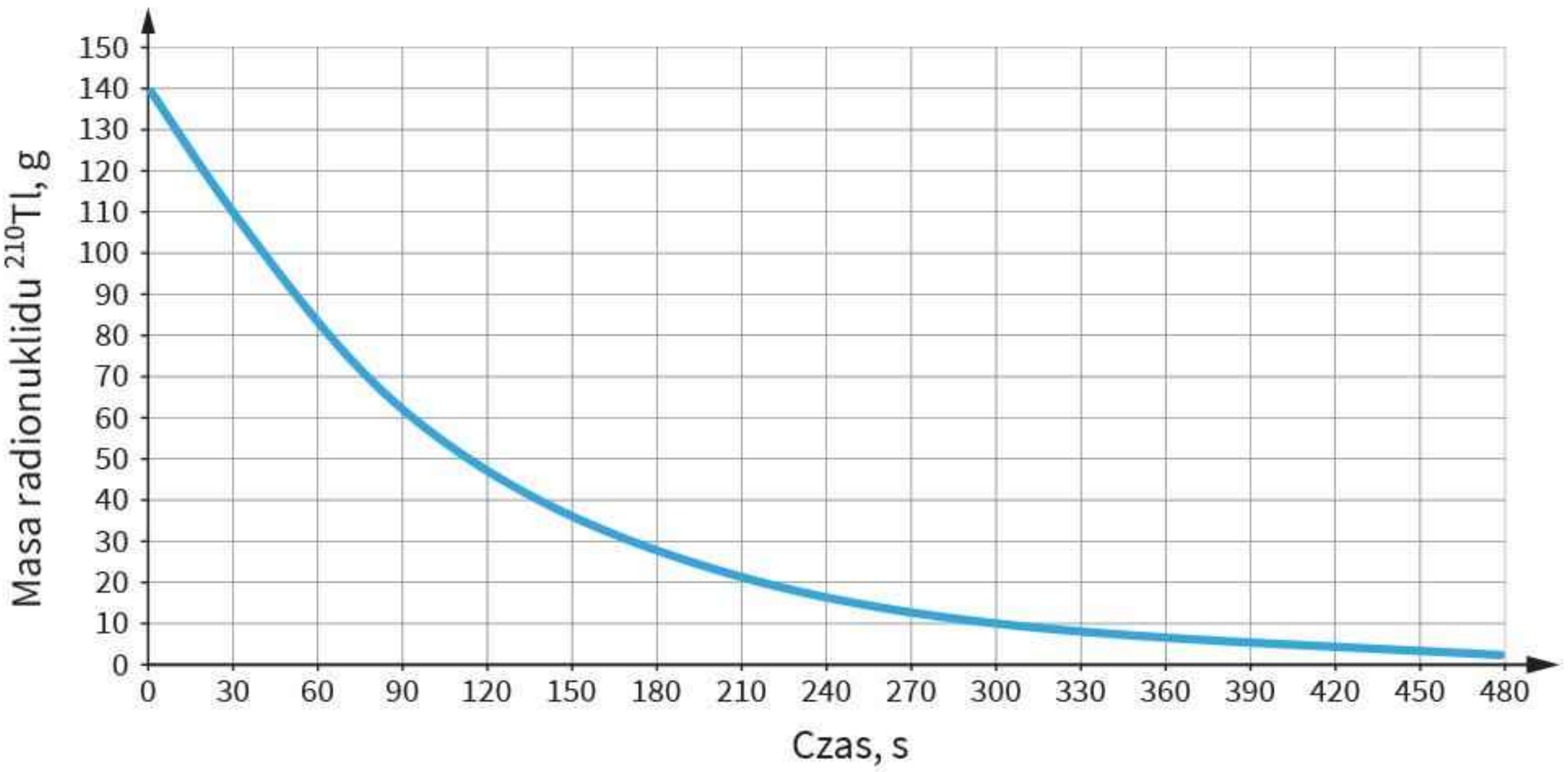
18. Do datowania skał, których wiek zawiera się między 10 milionami a 10 miliardami lat, można wykorzystać tzw. metodę rubidowo-strontową, opartą na rozpadzie jąder ^{87}Rb do jąder ^{87}Sr z czasem połowicznego rozpadu $4{,}7 \cdot 10^{10}$ lat.

a) Określ, z jakiego rodzaju promieniowaniem mamy do czynienia w metodzie rubidowo-strontowej.

b) Oceń, czy do osłony przed promieniowaniem emitowanym przez jądra ^{87}Rb obecne w skale można użyć kartki papieru. Uzasadnij odpowiedź.

19. Oblicz czas połowicznego rozpadu izotopu ^{59}Fe, którego masa atomowa wynosi 58,93 u, jeżeli wiadomo, że z próbki zawierającej 353,61 g tego izotopu po upływie 178 dni pozostało $2{,}26 \cdot 10^{23}$ jąder ^{59}Fe. Wynik podaj w dniach z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

20. Na podstawie wykresu oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.



1.	Okres półtrwania tego izotopu wynosi 240 sekund.	**P**	**F**
2.	Po upływie 0,5 minuty z początkowej próbki zostanie 110 g.	**P**	**F**
3.	25 % początkowej próbki pozostanie po upływie ok. 2,5 minut.	**P**	**F**
4.	Po upływie 480 sekund próbka talu-210 o masie 100 mg ulegnie całkowitemu rozkładowi.	**P**	**F**

21. W skład cząsteczki pewnego nietrwałego kwasu nieorganicznego wchodzą nuklidy o liczbach atomowych 1, 8 i 16. Stosunek liczby poszczególnych atomów w cząsteczce wynosi odpowiednio 1 : 3 : 1.

a) Wyznacz wzór rzeczywisty opisanego kwasu, jeżeli wiadomo, że sumaryczna liczba protonów i elektronów w cząsteczce tego kwasu wynosi 164.

b) Określ, ile wynosi sumaryczna liczba atomów w próbce tego kwasu o masie 40,5 g.

STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMU

- Prawo okresowości a struktura elektronowa atomu
- Współczesny model atomu
- Konfiguracje elektronowe pierwiastków
- Graficzny zapis konfiguracji elektronowej
- Układ okresowy pierwiastków chemicznych



9. Prawo okresowości a struktura elektronowa atomu

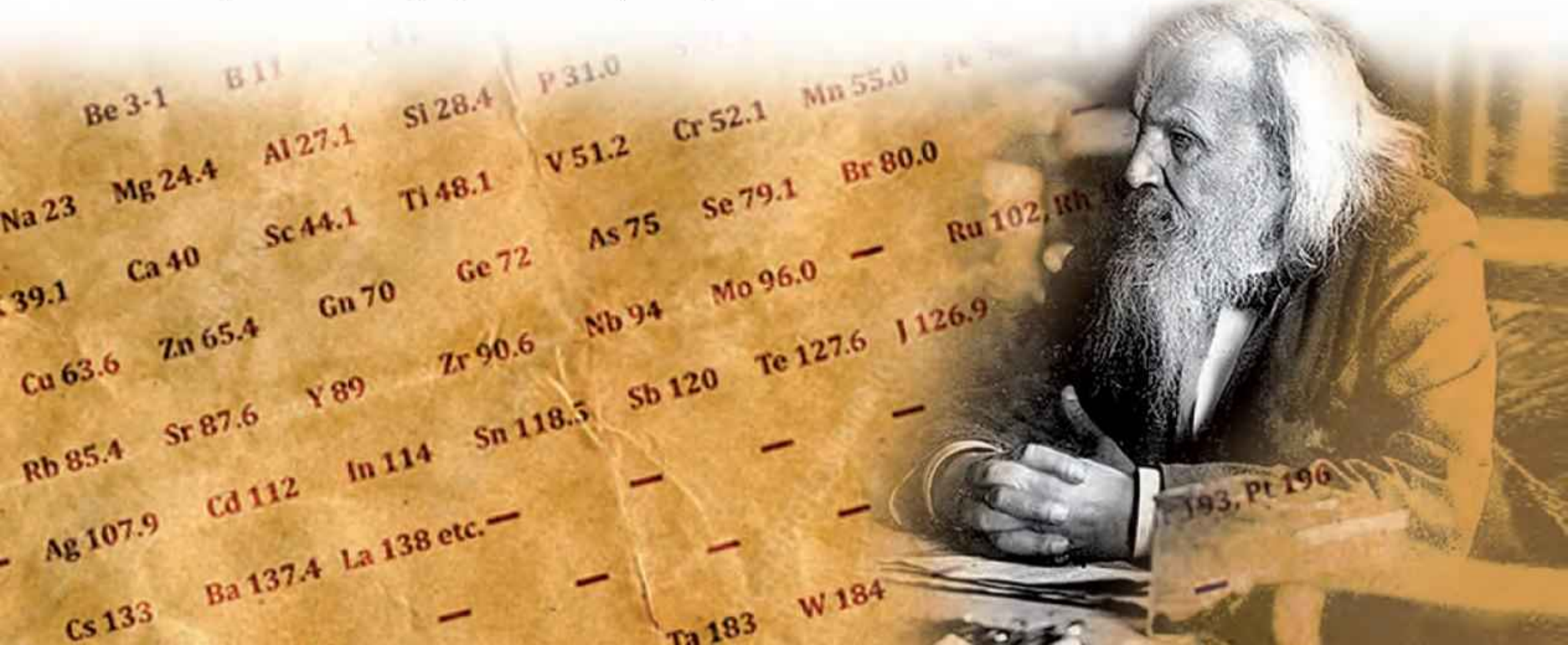
- Prawo okresowości
- Najprostszy model atomu
- Struktura układu okresowego
- Konfiguracja elektronowa gazów szlachetnych

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o budowie atomu i układzie okresowym pierwiastków.

Prawo okresowości

Układ okresowy pierwiastków jest jednym z najważniejszych narzędzi chemika, wielokrotnie wykorzystywanym także podczas nauki chemii. Pierwowzór tej tablicy został zaproponowany w II połowie XIX w. przez **Dymitra I. Mendelejewa (1834–1901)**, który sformułował tzw. **prawo okresowości. Prawo to mówiło, że właściwości pierwiastków są periodycznie (okresowo) zależne od ich ciężarów atomowych** (tak kiedyś nazywano masy atomowe).

W tablicy Mendelejewa pierwiastki zostały uporządkowane od najlżejszych (z lewej strony u góry) do najcięższych (z prawej strony u dołu) a te, które miały podobne właściwości, znalazły się jeden pod drugim w pionowych grupach. Gdyby dokładnie odczytać wartości mas atomowych kolejnych pierwiastków, to okazałoby się, że czasami ta kolejność jest zakłócona. Na przykład tellur, pierwiastek o masie atomowej 127,6 u, znajduje się przed jodem, którego masa wynosi 126,9 u. Mendelejew zdecydował, że ważniejsze jest podobieństwo właściwości niż kolejność wynikająca z masy. Umieścił więc tellur pod siarką i selenem, a jod pod chlorem i bromem. Obecnie wiadomo, że liczba atomowa telluru wynosi 52, a jodu 53, więc umiejscowienie tych pierwiastków odpowiednio w grupie 16. i 17. jest w pełni uzasadnione.



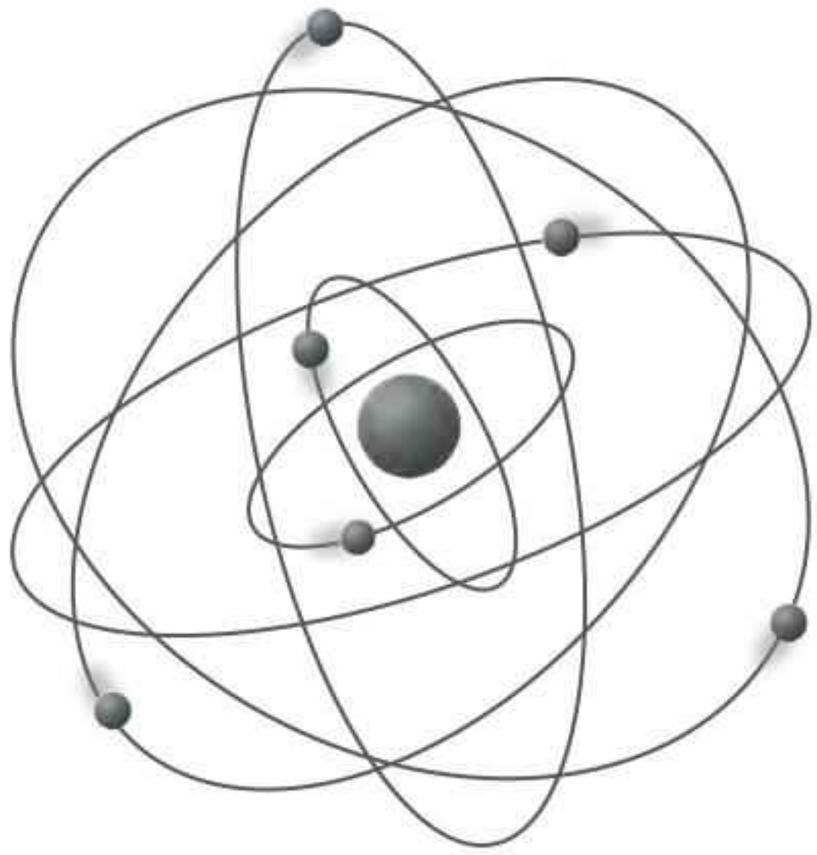
Przyczyną odwrotnej kolejności wartości ich mas atomowych jest zróżnicowany skład izotopowy. Prawo okresowości miało więc wcześniej charakter empiryczny, a po poznaniu budowy atomu zostało potwierdzone przez teorię. Obecnie należy je formułować następująco:

Prawo okresowości
Właściwości pierwiastków są periodycznie zależne od ładunków ich jąder atomowych.

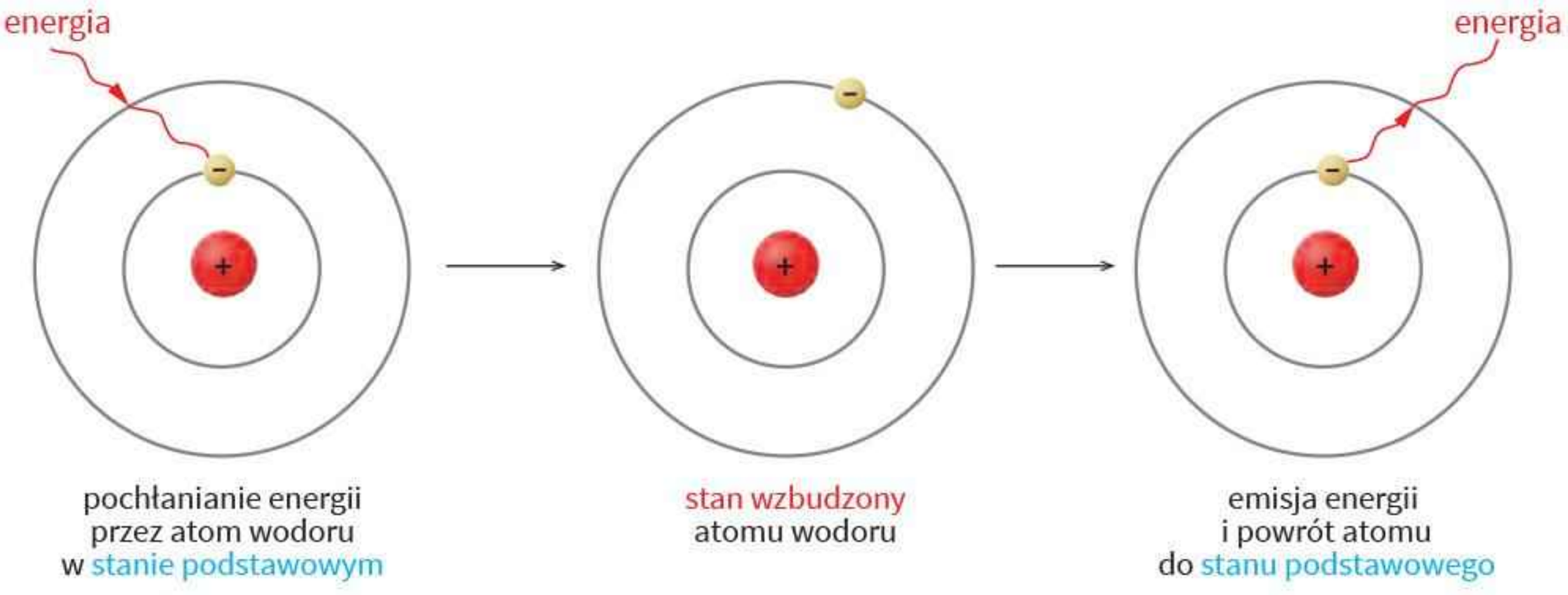
Najprostszy model atomu

Poznanie budowy atomu pozwala dostrzec bezpośredni związek między okresowością właściwości pierwiastków a ich strukturą elektronową. Gdyby elektrony mogły zajmować bez żadnych ograniczeń dowolne położenia wokół jąder atomowych, we właściwościach pierwiastków najpewniej nie byłoby periodycznych podobieństw.

Najprostszy model budowy atomu uwzględniający podstawowe elementy tzw. **teorii kwantowej** został przedstawiony na początku XX w. przez **Nielsa Bohra** [nilsa bora]. Zgodnie z tym modelem elektrony nie poruszają się wokół jądra w sposób przypadkowy, ale krążą po orbitach, które nazywamy **powłokami elektronowymi**. Ponieważ dodatnio naładowane jądro przyciąga ujemne elektrony, obsadzają one przede wszystkim powłoki najbliższe jądra. Jeżeli natomiast do atomu zostanie dostarczona energia w postaci kwantu promieniowania elektromagnetycznego, pochłaniający ją elektron może przemieścić się dalej od jądra (nie w dowolne miejsce, ale w ściśle określone, czyli na pustą powłokę). I odwrotnie: powrót elektronu na powłokę bliższą jądra wiąże się z emisją kwantu promieniowania o energii zależnej od odległości między tymi powłokami.



▲ Planetarny model budowy atomu



▲ Schemat przejścia atomu wodoru ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego

Badanie emisji promieniowania (m.in. światła widzialnego) przez wzbudzone atomy dostarczyło wielu informacji o ich strukturze. Na przykład stwierdzono, że im dalej od jądra, tym mniejsze są różnice energetyczne między powłokami elektronowymi.
Niestety, powłokowy model zaproponowany przez Bohra można stosować tylko do opisu atomu wodoru. W większych atomach oprócz oddziaływań jądro–elektron występują także elektryczne i magnetyczne oddziaływania między elektronami. Z tego powodu są to układy znacznie bardziej złożone.
Aby przedstawić w największym uproszczeniu **strukturę atomu wieloelektronowego**, trzeba pamiętać, że:

- kolejne powłoki elektronowe oznacza się literami K, L, M, N, O, P;
- maksymalna liczba elektronów na danej powłoce wynosi $\mathbf{2}\boldsymbol{n}^2$, gdzie n jest numerem powłoki;
- na zewnętrznej powłoce może znajdować się maksymalnie 8 elektronów (lub 2, jeżeli jest to pierwsza powłoka).

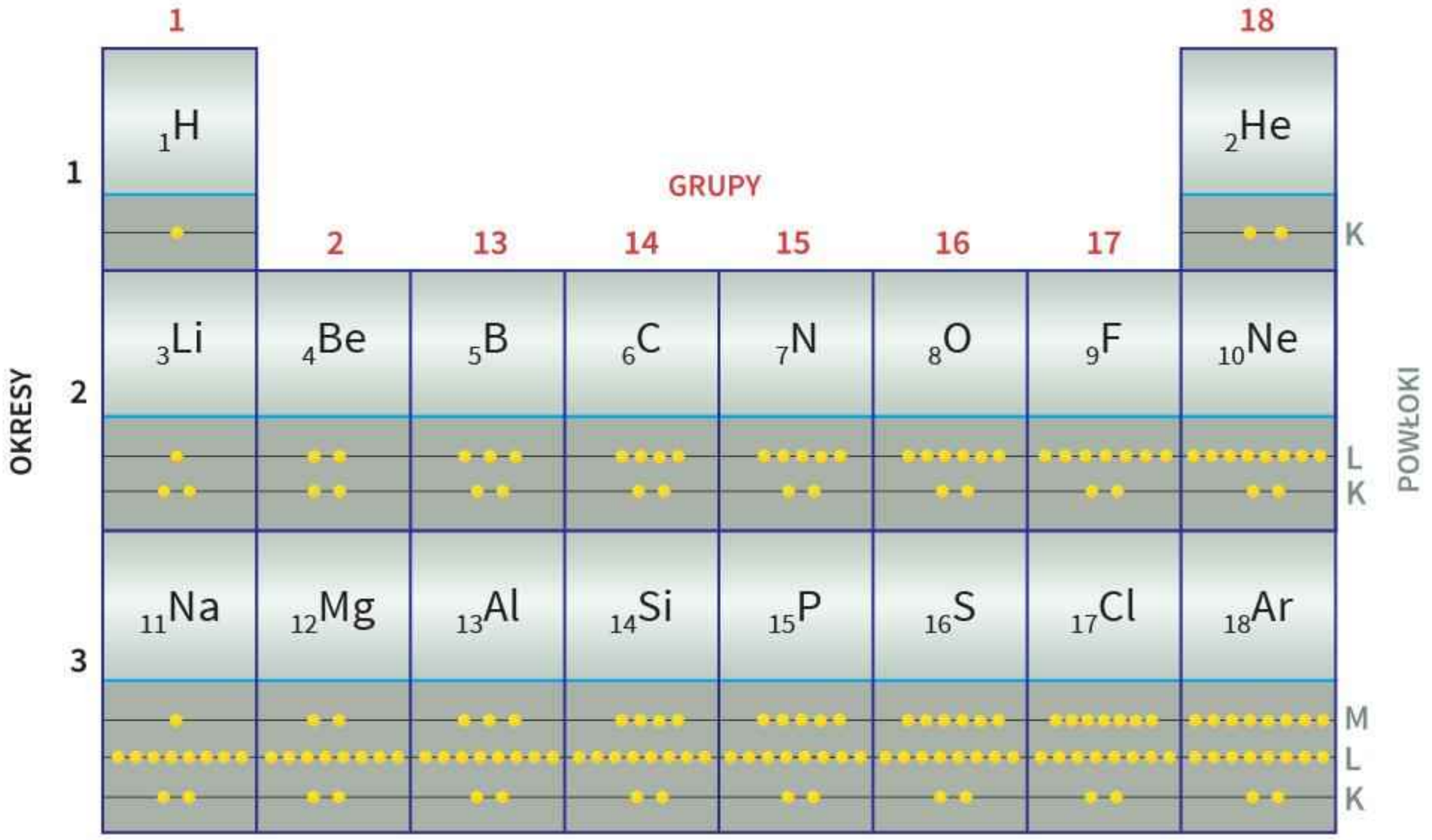


▲ Symbole powłok elektronowych

Struktura układu okresowego

Układ okresowy pierwiastków chemicznych ma formę tabeli, w której kolumny zostały nazwane **grupami**, a wiersze – **okresami**.
W atomach pierwiastków należących do pierwszego okresu elektrony zajmują tylko jedną powłokę, w atomach pierwiastków drugiego okresu – dwie powłoki itd., czyli **numer okresu informuje, jaka jest liczba powłok zajmowanych przez elektrony w atomach pierwiastków**.
Grupy zaczynające się w 1. i 2. okresie są nazywane **głównymi**, a **cyfra jedności w numerze takiej grupy wskazuje liczbę elektronów na zewnętrznej powłoce**. Na przykład atom magnezu ma trzy powłoki elektronowe (3. okres) i dwa elektrony na zewnętrznej powłoce (2. grupa), a atom tlenu ma dwie powłoki elektronowe (2. okres) i na jego zewnętrznej powłoce znajduje się 6 elektronów (16. grupa).
Rozmieszczenie elektronów na powłokach, czyli **konfiguracje elektronowe** tych pierwiastków w systemie powłokowym, wyglądają następująco:

Symbol pierwiastka i liczba atomowa	Konfiguracja elektronowa w systemie powłokowym
$_{12}Mg$	$K^2L^8M^2$
$_{8}O$	K^2L^6



▲ Fragment układu okresowego z rozmieszczeniem elektronów przedstawionym według modelu powłokowego Bohra

Elektrony zewnętrznej powłoki, które biorą udział w tworzeniu wiązań, nazywa się **elektronami walencyjnymi**. Ze względu na podobieństwo właściwości chemicznych pierwiastki każdej grupy są określane wspólną nazwą, pochodzącą od jej pierwszego przedstawiciela (z wyjątkiem pierwszej grupy). Nazwy grup głównych to: litowce, berylowce, borowce, węglowce, azotowce, tlenowce, fluorowce i helowce.

Konfiguracja elektronowa gazów szlachetnych

Atom helu ma 2 elektrony, które całkowicie zapełniają pierwszą powłokę i jest to jednocześnie powłoka zewnętrzna. Pozostałe helowce mają na zewnętrznej powłoce po 8 elektronów, czyli tzw. **oktet elektronowy**. Pierwiastki te występują w postaci pojedynczych atomów i praktycznie (z kilkoma wyjątkami) nie wchodzą w reakcje chemiczne, więc są nazywane **gazami szlachetnymi**. Pierwiastki innych grup układu okresowego zachowują się tak, jakby ich atomy dążyły do konfiguracji gazów szlachetnych. Jeżeli mają mało elektronów na zewnętrznej powłoce, tak jak np. sód czy wapń, to w reakcjach chemicznych oddają te elektrony i tworzą kationy o strukturze elektronowej analogicznej do struktury gazów szlachetnych (z poprzedniego okresu). Na przykład kation Na^+ ma konfigurację neonu (Ne: K^2L^8), a kation wapnia – konfigurację argonu (Ar: $K^2L^8M^8$). Z kolei pierwiastki należące do 17. grupy przyjmują elektrony i ich proste aniony mają tak samo obsadzoną zewnętrzną powłokę jak atomy sąsiadujących z nimi gazów szlachetnych. Anion chlorkowy Cl^- ma konfigurację $K^2L^8M^8$, czyli taką samą jak argon. (Prosty anion to atom obdarzony ładunkiem elektrycznym. Na przykład siarka tworzy proste aniony S^{2-}).



▲ Grupa helowców

WARTO WIEDZIEĆ

Mendelejew w swojej tablicy pozostawił puste miejsca dla nieznanych wtedy pierwiastków.

Przykładem może być pierwiastek leżący między glinem a indem. Rosyjski chemik przewidział jego istnienie i nazwał go „eka-glinem". Pierwiastek ten został odkryty kilkanaście lat później, a obecnie jest znany jako **gal**.

Uczony określił cechy nieznanego pierwiastka na podstawie podobieństwa i stopniowej zmienności właściwości pierwiastków w grupie, a glin i ind były wówczas znane. Dane w tabeli pokazują zgodność przewidywań Mendelejewa z rzeczywistymi właściwościami galu.

Pierwiastek	„Eka-glin"	Gal
Masa atomowa, u	68	69,9
Gęstość, g/cm^3	6	5,96
Temp. topnienia, °C	niska	30
Specyficzne cechy	odporny na działanie powietrza, rozpuszcza się w zasadach	trudno się utlenia, rozpuszcza się w zasadach
Wzór tlenku	X_2O_3	Ga_2O_3



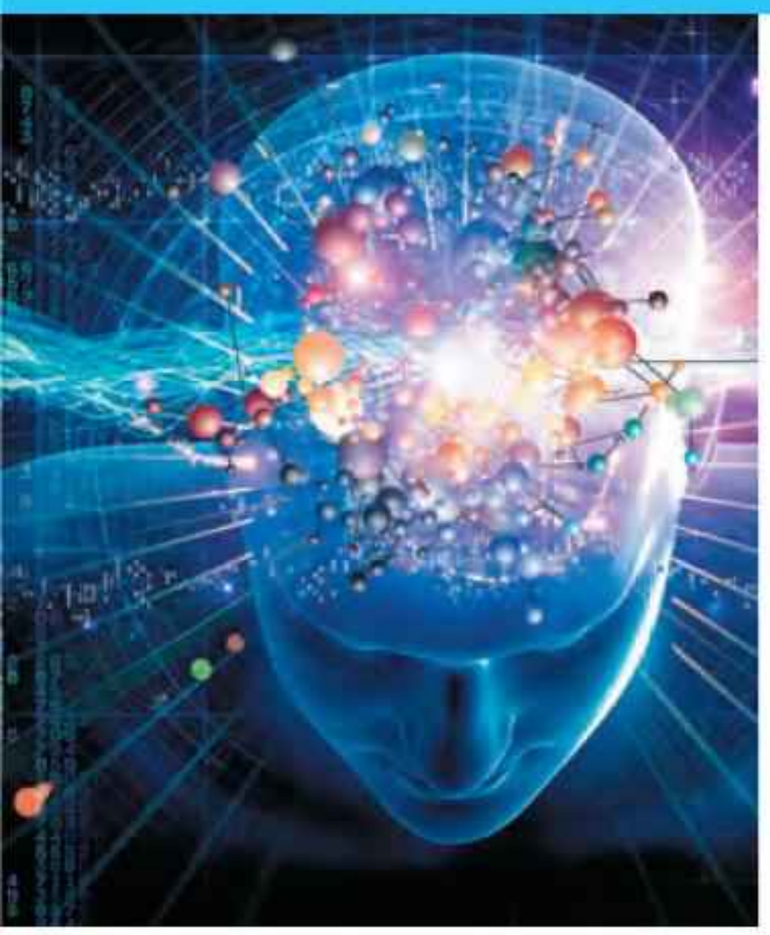
▲ Gal topi się pod wpływem ciepła dłoni

PODSUMOWANIE

- **Prawo okresowości** zostało sformułowane przez Dymitra Mendelejewa. Obecnie można je przedstawić następująco: właściwości pierwiastków są periodycznie zależne od ładunków ich jąder atomowych.
- **Zgodnie z najprostszym, powłokowym modelem budowy atomu** liczba elektronów na kolejnych powłokach (K, L, M, N, O...) nie może przekraczać $2n^2$, gdzie n jest numerem powłoki. Na zewnętrznej powłoce może się znajdować maksymalnie 8 elektronów (lub 2, jeżeli jest to pierwsza powłoka).
- **W układzie okresowym** numer okresu oznacza liczbę powłok w atomach pierwiastków, a liczba jedności w numerach grup głównych (zaczynających się w 1. i 2. okresie) odpowiada liczbie elektronów na zewnętrznej powłoce.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wyszukaj w układzie okresowym parę pierwiastków stanowiących podobny wyjątek jak tellur i jod. Znajdź informacje o ich składzie izotopowym.
2. Na przykładzie dowolnie wybranej grupy układu okresowego wykaż podobieństwo właściwości należących do niej pierwiastków.
3. Przedstaw konfiguracje elektronowe siarki i potasu w systemie powłokowym.



10. Współczesny model atomu

- Dwoista natura elektronu
- Zasada nieoznaczoności
- Liczby kwantowe
- Orbitale atomowe
- Podpowłoki elektronowe

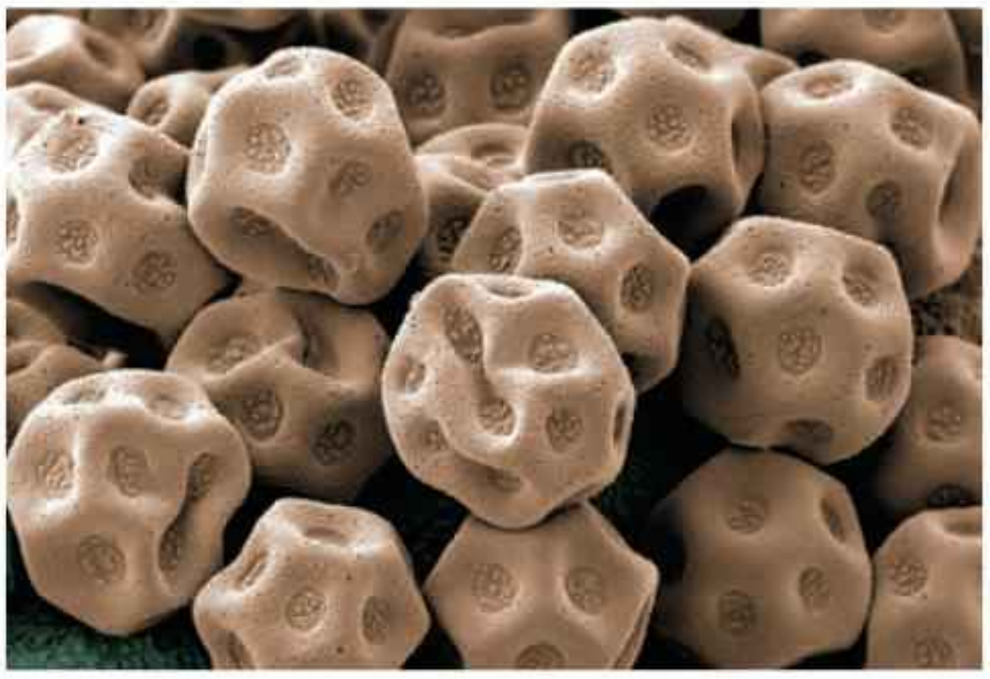
➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o świetle widzialnym i innych falach elektromagnetycznych.

Dwoista natura elektronu

W 1924 r. francuski fizyk, Louis de Broglie [lui de broj], stwierdził, że dwoista, falowo-korpuskularna natura nie jest wyłącznie cechą światła i cząstki takie jak elektrony również mogą być traktowane jak fale. Teorię tę potwierdziły doświadczenia, w których strumień elektronów zachowywał się podobnie jak promień światła i ulegał np. typowym dla fal zjawiskom dyfrakcji i interferencji.

Dyfrakcja światła polega na ugięciu się fali świetlnej przechodzącej przez wąską szczelinę, a **interferencja** to nakładanie się fal, które prowadzi do naprzemiennego wzmocnienia i wygaszenia.

Obecnie stosowane mikroskopy elektronowe w praktyczny sposób wykorzystują falową naturę elektronów, które zastępują światło i dają wyraźny obraz bardzo małych obiektów.



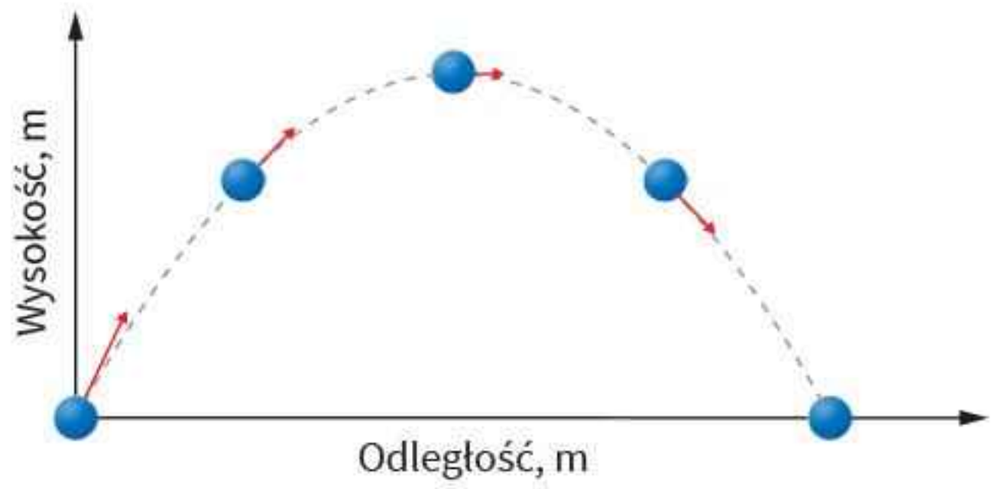
▲ Obraz pyłku kwiatowego uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego z 1000-krotnym powiększeniem

Zasada nieoznaczoności

Odkrycie falowej natury elektronu pociągnęło za sobą konieczność zastosowania bardziej zaawansowanego aparatu matematycznego do opisu struktury elektronowej atomu. Austriacki fizyk Erwin Schrödinger [szredinger] przedstawił równanie, które pozwala na opisanie stanu energetycznego atomu z uwzględnieniem zasad mechaniki kwantowej oraz falowej natury cząstek. Jednym z fundamentów mechaniki kwantowej jest tzw. zasada nieoznaczoności, sformułowana i podana w postaci matematycznej przez Wernera Heisenberga [hajzenberga].

Zasada nieoznaczoności
Nie jest możliwe jednoczesne dokładne określenie położenia i pędu cząstki (inaczej niż w makroświecie, w którym stosuje się prawa mechaniki klasycznej).

Pęd to iloczyn masy i prędkości poruszającego się ciała. Na przykład analiza ruchu lecącego pocisku pozwala w dowolnym punkcie toru wyznaczyć dokładnie jego energię kinetyczną oraz potencjalną.



▲ Tor lecącego pocisku

Natomiast jeżeli wybierze się jakiś konkretny punkt w przestrzeni, w ściśle określonej odległości od jądra atomowego, nie będzie możliwe dokładne określenie pędu, jaki miałby elektron, gdyby znalazł się w tym punkcie. Również odpowiedź na pytanie, gdzie w stosunku do jądra znajduje się elektron, który ma określoną wartość pędu, może być tylko przybliżona. Nie jest możliwe wskazanie konkretnego punktu, a jedynie określenie części przestrzeni, w której poruszającemu się elektronowi można przypisać taki pęd.

Liczby kwantowe

Poznawanie mikroświata skazuje badaczy na niepewność, a jeżeli coś nie jest pewne, zwykle określa się, na ile jest prawdopodobne. I właśnie pojęcie prawdopodobieństwa odgrywa kluczową rolę w nowym, kwantowo-mechanicznym modelu atomu. **Rozwiązaniem równania Schrödingera dla atomu wodoru są funkcje nazywane orbitalami, które pozwalają określić prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w wybranym, bardzo małym obszarze przestrzeni wokół dowolnego punktu.**

Prawdopodobieństwo nie może być ujemne i zawiera się w przedziale między 0 a 1. Oznacza to, że spośród wszystkich możliwych rozwiązań równania Schrödingera należy wybrać tylko te, które dadzą sensowną wartość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu. Warunek ten jest spełniony wtedy, gdy trzy parametry występujące we wzorze opisującym orbital przyjmują ściśle określone, całkowite wartości. Parametry te są oznaczane symbolami n, l oraz m i nazywane **liczbami kwantowymi**, ponieważ ograniczenie ich wartości do liczb całkowitych oznacza kwantowanie energii i innych wielkości opisujących stan elektronu w atomie.

Symbolem n oznacza się **główną liczbę kwantową**. Może ona przyjmować tylko wartości całkowite dodatnie i określa numer powłoki, do której należy elektron.

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

Im większa jest wartość głównej liczby kwantowej, tym wyższa energia elektronu.

Orbitale atomowe

Połączenie ze sobą tych punktów w przestrzeni, którym odpowiada taka sama wartość orbitalu, pozwala otrzymać przedstawienie graficzne orbitalu, nazywane **konturem**. W podobny sposób otrzymuje się na mapach terenu krzywe zwane poziomicami albo na mapach pogody tzw. izotermy. Często mówi się w uproszczeniu o kształcie orbitalu, rozumiejąc przez to określenie kształt jego konturu. Wielkość konturów orbitali zależy od głównej liczby kwantowej *n*. Bliżej jądra kontury orbitali są mniejsze i rosną ze wzrostem wartości *n*. Natomiast rodzaj, czyli kształt orbitalu, jest określony przez wartość drugiej liczby kwantowej, oznaczanej symbolem ***l***. Jest ona nazywana **liczbą poboczną lub orbitalną** i może przyjmować wartości całkowite nieujemne od zera do $(n - 1)$:

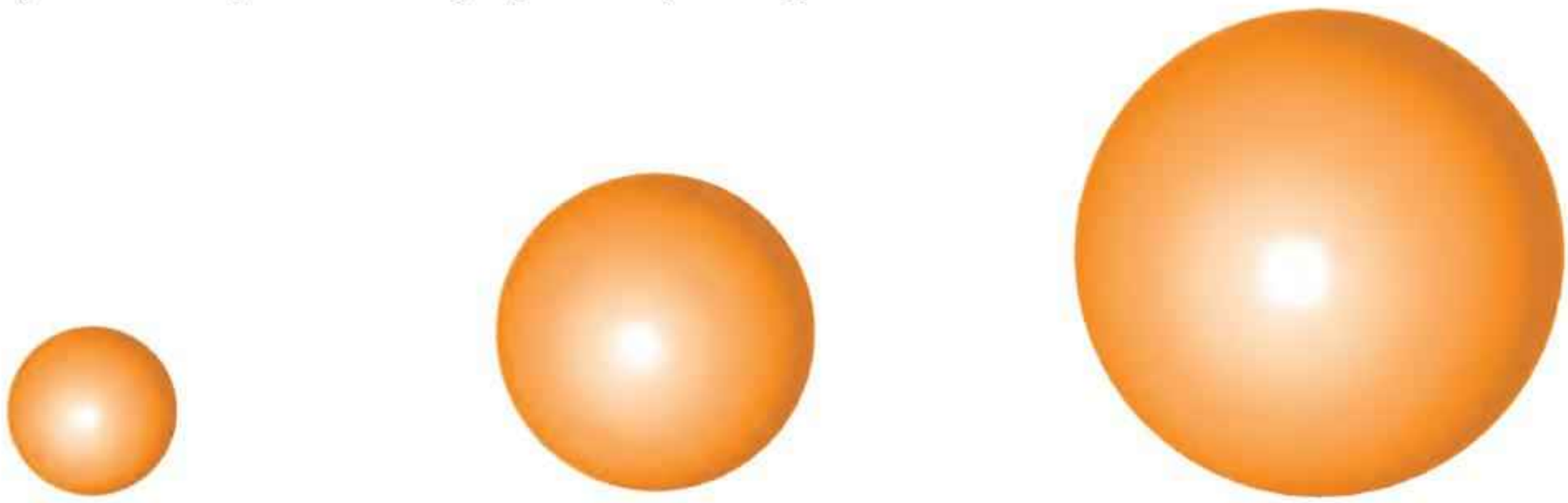
$$l = 0, 1, 2, ..., (n - 1)$$

Orbitale atomowe oznaczone symbolami ***s***, ***p***, ***d***, ***f*** różnią się między sobą kształtem konturu. Orbital *s* (a właściwie kontur takiego orbitalu) ma kształt kulisty. Na rysunkach najczęściej przedstawia się kontur orbitalu *s* jako powierzchnię kuli, przy założeniu, że otacza ona taką część przestrzeni wokół jądra, wewnątrz której prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wynosi ok. 95 %.

Tabela 10.1. Symbole orbitali odpowiadające kolejnym wartościom liczby *l*

Wartość *l*	Orbital
0	*s*
1	*p*
2	*d*
3	*f*

Kontury orbitali *p* mają kształt wydłużony, tak jakby każdy z nich składał się z dwóch spłaszczonych kul, umieszczonych bardzo blisko siebie na jednej osi układu współrzędnych. Kształty orbitali *d* i *f* są bardziej skomplikowane.



▲ Kontury orbitali są tym większe, im większa jest wartość głównej liczby kwantowej *n*



▲ Orbital *s*



▲ Orbital *p*

Podpowłoki elektronowe

Równanie Schrödingera można rozwiązać w sposób ścisły tylko dla atomu wodoru, natomiast dla układów wieloelektronowych otrzymuje się rozwiązania przybliżone, skonstruowane z orbitali podobnych do tych, które opisują elektron w atomie wodoru. Analiza długości fal światła emitowanego (lub pochłanianego) przez atomy pierwiastków wieloelektronowych doprowadziła badaczy do wniosku, że elektrony zajmujące tę samą powłokę mogą trochę różnić się energią. Stwierdzono, że różnice występują wtedy, gdy elektrony te są opisywane orbitalami o różnych kształtach lub – w uproszczeniu – gdy elektrony obsadzają różne orbitale. Zbiór orbitali jednego rodzaju, przyporządkowany do danej powłoki, nazywa się **podpowłoką**.

Ponieważ dla danej wartości głównej liczby kwantowej (n) liczba poboczna (l) przyjmuje n wartości (od **0** do (n–**1**)), numer powłoki równa się liczbie zawartych w niej podpowłok.

- Gdy $n = 1$, to l przyjmuje tylko wartość 0, czyli pierwsza powłoka składa się tylko z jednej podpowłoki, którą stanowi orbital ***s***.
- Gdy $n = 2$, to l przyjmuje dwie wartości (0, 1), czyli druga powłoka zawiera dwie podpowłoki: ***s*** ($l = 0$) i ***p*** ($l = 1$).
- Gdy $n = 3$, to l przyjmuje trzy wartości (0, 1, 2), czyli trzecia powłoka zawiera trzy podpowłoki: ***s*** ($l = 0$), ***p*** ($l = 1$) i ***d*** ($l = 2$).

Jak widać, numer powłoki = liczbie rodzajów „należących do niej" orbitali.

Można więc powiedzieć, że **numer każdej powłoki = liczbie tworzących ją podpowłok**.

Tabela 10.2. Liczba i rodzaj podpowłok w powłokach

Nr powłoki	Liczba podpowłok	Rodzaje podpowłok
1	1	*s*
2	2	*s*, *p*
3	3	*s*, *p*, *d*
4	4	*s*, *p*, *d*, *f*

Zgodnie z tą zasadą następne powłoki powinny zawierać pięć, sześć i więcej podpowłok, ale te powłoki przeważnie są puste, gdyż nie istnieją atomy z tak dużą liczbą elektronów. Określenie podpowłoki jako zbioru orbitali tego samego rodzaju wymaga jeszcze sprecyzowania, jak liczne są te zbiory. Decyduje o tym trzecia liczba kwantowa, nazywana **magnetyczną** i oznaczana symbolem m. Może ona przybierać wartości całkowite od $-l$, przez 0, do $+l$.

$$m = -l, \ldots, 0, \ldots, +l$$

- Gdy liczba poboczna $l = 0$ (orbital ***s***), liczba magnetyczna ma tylko jedną wartość $m = 0$, dlatego podpowłoce ***s*** odpowiada tylko jeden orbital ***s***.
- Gdy liczba poboczna $l = 1$ (orbital ***p***), liczba magnetyczna przyjmuje wartości $m = -1$, $m = 0$ i $m = 1$, dlatego podpowłokę ***p*** tworzą trzy orbitale ***p***.

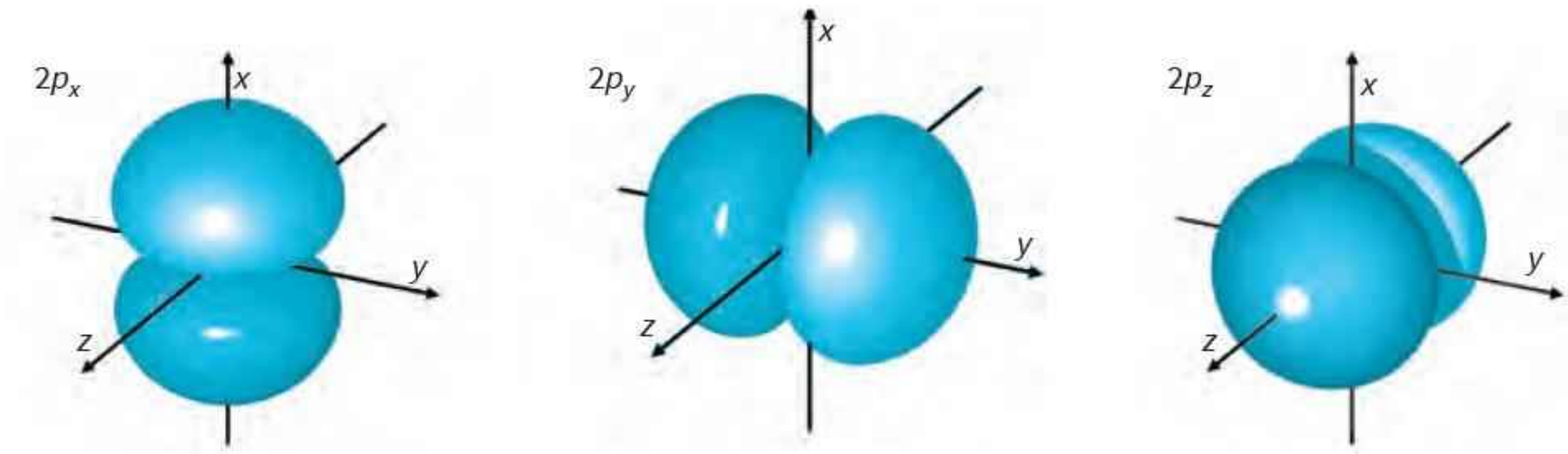
- Gdy liczba poboczna $l = 2$ (orbital d), liczba magnetyczna przyjmuje wartości $m = -2, m = -1, m = 0, m = 1, m = 2$, dlatego podpowłokę d tworzy pięć orbitali d.
- Gdy $l = 3$ (orbital f), liczba magnetyczna przyjmuje wartości $m = -3, m = -2, m = -1, m = 0$ i $m = 1, m = 2, m = 3$, dlatego podpowłokę f tworzy siedem orbitali f.

Najprościej można powiedzieć, że liczba orbitali odpowiadających kolejnym podpowłokom jest równa kolejnym liczbom nieparzystym.

Tabela 10.3. Liczba orbitali w podpowłokach

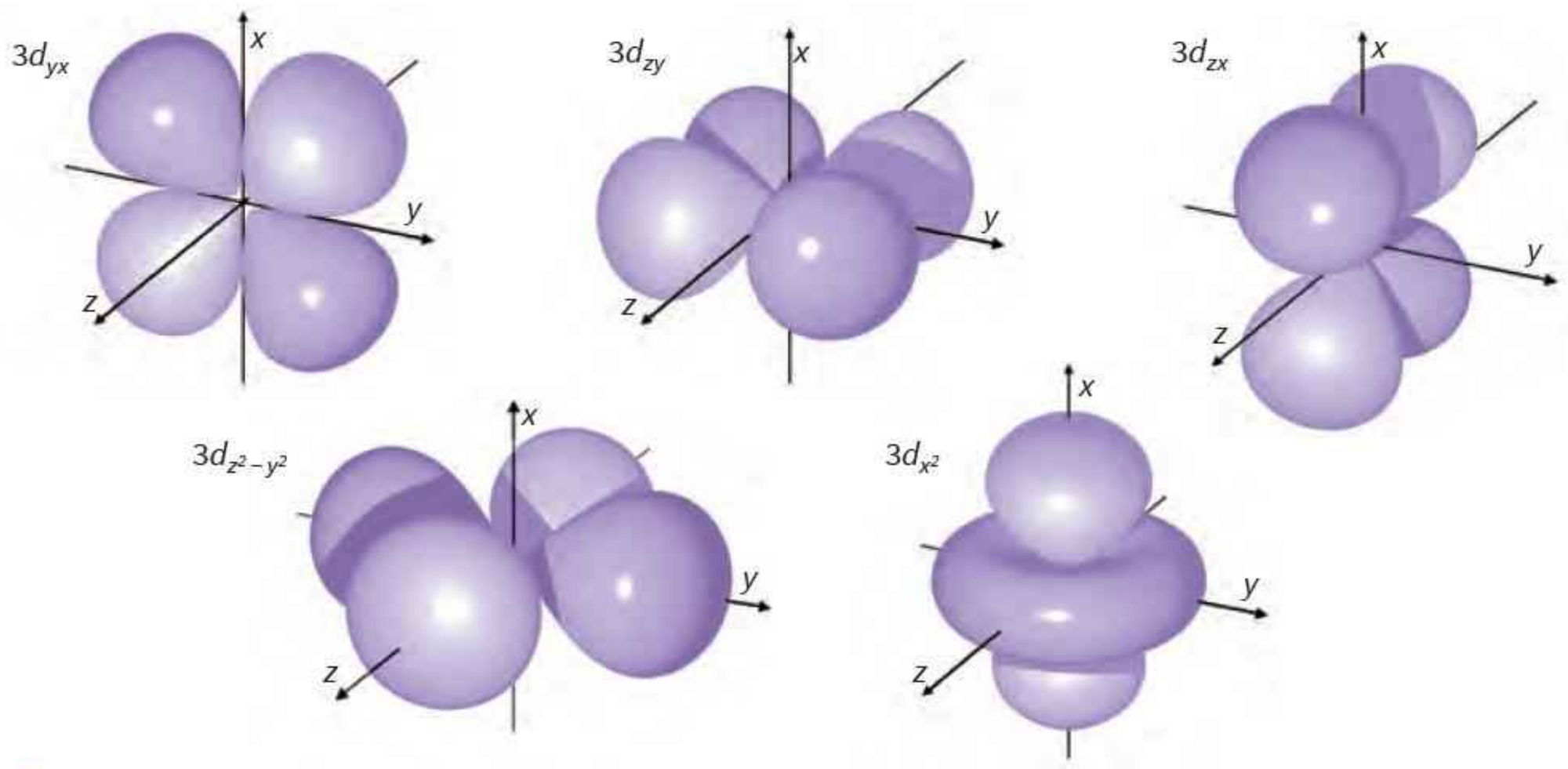
Podpowłoka	Liczba orbitali
s	1
p	3
d	5
f	7

Kontury wszystkich orbitali *p* mają taki sam kształt określany jako „hantla" lub „obrotowa ósemka". Jeżeli orbitale te należą do tej samej powłoki, są jednakowej wielkości, ale różnią się ustawieniem, czyli orientacją w przestrzeni. Liczbie kwantowej $m = 0$ odpowiada orbital, którego kontur jest skierowany wzdłuż osi z (czyli orbital p_z), a z orbitali odpowiadającym liczbom kwantowym $m = 1$ i $m = -1$ można utworzyć orbitale p_x i p_y. Ich kontury są skierowane wzdłuż osi x i y.



▲ Kontury trzech orbitali *p* są skierowane wzdłuż osi układu współrzędnych

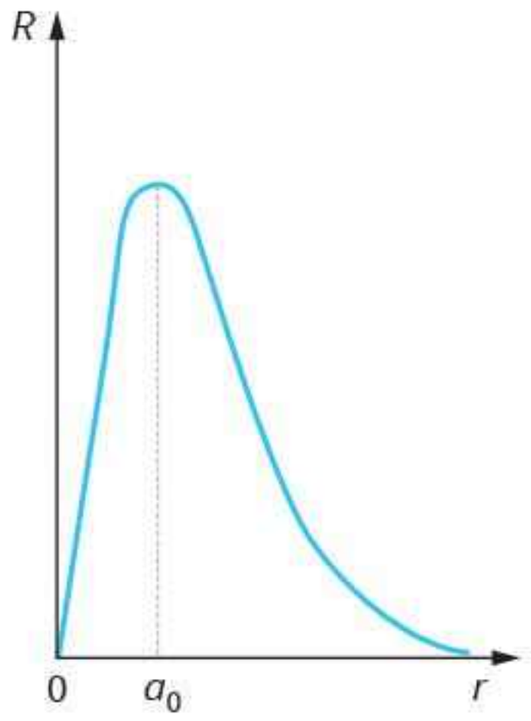
Orbitale *d* i *f* należące do tej samej powłoki też mają zróżnicowaną orientację przestrzenną, ale w odróżnieniu od orbitali *p* nie wszystkie mają taki sam kształt.



▲ Podpowłokę *d* tworzy pięć orbitali *d*

WARTO WIEDZIEĆ

Zamieszczony obok wykres można w uproszczeniu interpretować jako zależność prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w atomie wodoru (w stanie podstawowym) od odległości od jądra. Maksimum tego prawdopodobieństwa przypada w pewnej odległości od jądra, oznaczonej symbolem a_0. Stwierdzono, że odległość ta odpowiada promieniowi pierwszej orbity (powłoki K) w modelu atomu wodoru zaproponowanym przez Bohra.



▶ Zależność gęstości prawdopodobieństwa *R* znalezienia elektronu opisywanego przez orbital 1*s* na powierzchni kuli o promieniu *r* od promienia tej kuli

PODSUMOWANIE

- Cząstki takie jak elektron, podobnie jak światło, mają naturę **korpuskularno-falową**.
- **Zasada nieoznaczoności** mówi, że nie można jednocześnie bardzo dokładnie określić położenia i pędu cząstki.
- Rozwiązaniem równania Schrödingera dla atomu wodoru są orbitale, czyli funkcje zależne od parametrów nazywanych **liczbami kwantowymi**. Liczby kwantowe mogą przyjmować tylko określone wartości: **główna** $n = 1, 2, 3, \ldots$, **poboczna** $l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$, **magnetyczna** $m = -l, \ldots, 0, \ldots, +l$.
- **Powłoki elektronowe** składają się z podpowłok. Liczba podpowłok w danej powłoce jest równa numerowi tej powłoki.
- **Podpowłoki** są oznaczane literami *s*, *p*, *d*, *f*. Są one zbiorami orbitali oznaczanych takimi samymi literami (*s*, *p*, *d*, *f*).
- Kontur **orbitalu *s*** ma kształt kulisty, a kontury **orbitali *p*** mają kształt hantli. Kontury trzech orbitali *p* należących do jednej podpowłoki są skierowane wzdłuż trzech wzajemnie prostopadłych osi.

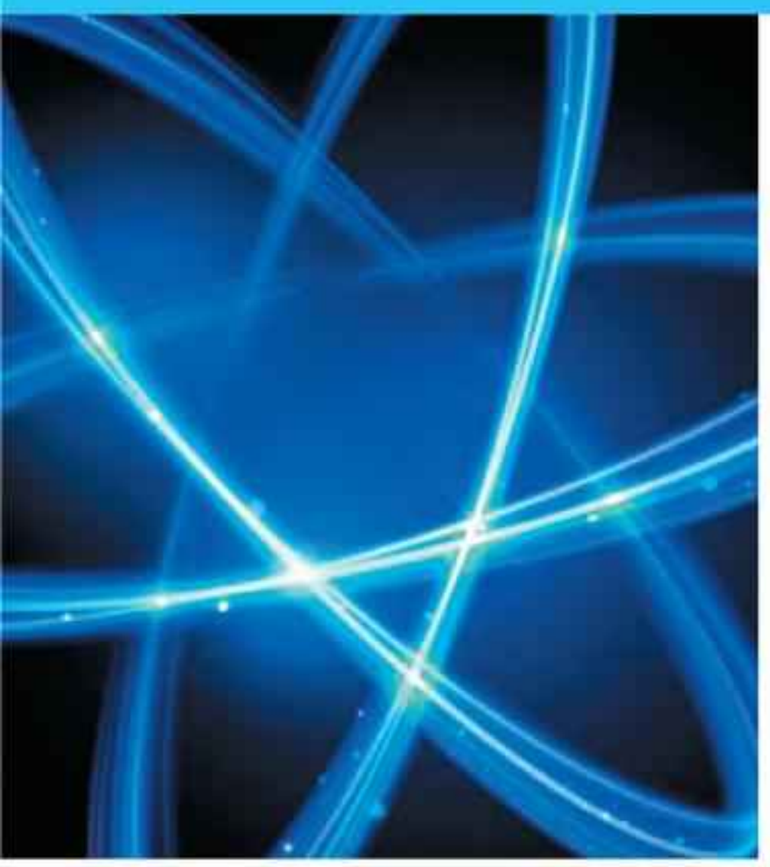
PYTANIA I ZADANIA

1. Wskaż zdanie (lub zdania) prawdziwe. Zdania dotyczą dwóch elektronów, które są opisywane kulistymi orbitalami różnej wielkości.

a) Te elektrony należą do różnych podpowłok.
b) Te elektrony należą do różnych powłok.
c) Te elektrony są opisywane orbitalami *s*.
d) Te elektrony są opisywane orbitalami *p*.

2. Określ, która liczba kwantowa ma różne wartości dla dwóch elektronów, jeżeli:

a) jeden z nich jest opisywany orbitalem *p*, a drugi orbitalem *d*;
b) oba są opisywane orbitalami *p* o konturach tej samej wielkości, ale różnym ustawieniu w przestrzeni;
c) oba są opisywane orbitalami *s*, ale o konturach różnej wielkości.



11. Konfiguracje elektronowe pierwiastków

- Liczba elektronów na podpowłokach
- Zapis konfiguracji w systemie podpowłokowym
- Konfiguracje elektronowe większych atomów
- Promocja elektronowa

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o „rozmieszczeniu" elektronów na kolejnych powłokach.

Liczba elektronów na podpowłokach

Bardzo ważną regułą dotyczącą przyporządkowania elektronów w atomie poszczególnym podpowłokom i powłokom jest tzw. zakaz Pauliego (patrz rozdział 12.), zgodnie z którym każdy orbital może opisywać najwyżej dwa elektrony. W potocznym języku często używa się sformułowania: na jednym orbitalu mogą znajdować się najwyżej dwa elektrony. Gdy zna się treść zakazu Pauliego, można obliczyć maksymalną liczbę elektronów na każdej powłoce.

Na przykład powłoka trzecia, która składa się z trzech podpowłok: *s*, *p* i *d*, zawiera w sumie $1 + 3 + 5 = 9$ orbitali, więc liczba znajdujących się na niej elektronów nie może przekraczać $9 \cdot 2 = 18$.

Jeżeli przeprowadzi się analogiczne obliczenia dla innych powłok, okaże się, że **maksymalna liczba elektronów jest związana z numerem powłoki zależnością $2n^2$**.

Tabela 11.1. Maksymalna liczba elektronów na powłokach

Numer i symbol powłoki	Liczba podpowłok	Rodzaje podpowłok	Liczba orbitali	Liczba elektronów
1 K	1	*s*	1	2
2 L	2	*s*, *p*	1 + 3 = 4	8
3 M	3	*s*, *p*, *d*	1 + 3 + 5 = 9	18
4 N	4	*s*, *p*, *d*, *f*	1 + 3 + 5 + 7 = 16	32

Zapis konfiguracji w systemie podpowłokowym

Można teraz napisać konfiguracje elektronowe kilku pierwiastków z uwzględnieniem rozmieszczenia elektronów na podpowłokach. Ponieważ podpowłoka *s* występuje we wszystkich powłokach, a podpowłoka *p* w każdej powłoce, począwszy od drugiej, należy zawsze podawać numery powłok, na których umieszczane są elektrony. Liczbę elektronów podaje się jako górny indeks przy symbolu podpowłoki. Na przykład zapis $3p^2$ oznacza, że na podpowłoce *p* trzeciej powłoki znajdują się dwa elektrony.

Tabela 11.2. Konfiguracje elektronowe w stanie podstawowym pełne i skrócone

Symbol pierwiastka	Liczba elektronów	Konfiguracja elektronowa	Konfiguracja skrócona
H	1	$1s^1$	
He	2	$1s^2$	
Li	3	$1s^2 2s^1$	[He] $2s^1$
Be	4	$1s^2 2s^2$	[He] $2s^2$
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	[He] $2s^2 2p^1$
.....	.....	.....	.....
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	[Ne] $3s^1$
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	[Ne] $3s^2$
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$
.....	.....	.....	.....
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$

Przedstawiony sposób zapełniania podpowłok dotyczy stanu podstawowego i wynika z tego, że kolejne elektrony „mające do wyboru" różne orbitale „obsadzają" ten, który ma najniższą energię. Im mniejszy jest numer powłoki (czyli im jest ona bliżej jądra), tym niższa energia odpowiada należącym do niej orbitalom. W ramach jednej powłoki elektrony orbitalu *s* mają niższą energię niż elektrony orbitali *p*, natomiast wszystkie elektrony orbitali *p* mają taką samą energię.

W pokazanym w trzeciej kolumnie tabeli 11.2 zapisie rozmieszczenia elektronów w atomach powtarzają się fragmenty dotyczące tzw. **rdzenia atomowego**, czyli atomu bez zewnętrznej powłoki. Na przykład dla litu, berylu czy boru jest to $1s^2$, dla sodu, magnezu, glinu i chloru: $1s^2 2s^2 2p^6$. Fragmenty te odpowiadają konfiguracjom elektronowym kolejnych helowców, można je więc zastąpić odpowiednim symbolem. Jest to tzw. zapis skrócony z symbolem helowca, przedstawiony w ostatniej kolumnie tabeli 11.2:

$$_{17}\mathrm{Cl}: \underbrace{[\mathrm{Ne}]}_{\text{elektrony rdzenia atomowego}} \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{elektrony walencyjne}}$$

Konfiguracje elektronowe większych atomów

Do tej pory zapisywaliśmy konfiguracje elektronowe atomów, w których sumaryczna liczba elektronów nie przekraczała 18. Robiliśmy to zgodnie z zasadą, że im bliżej jądra znajduje się elektron, tym ma niższą energię, a więc elektrony obsadzają po kolei wszystkie podpowłoki w kolejnych powłokach, począwszy od pierwszej.

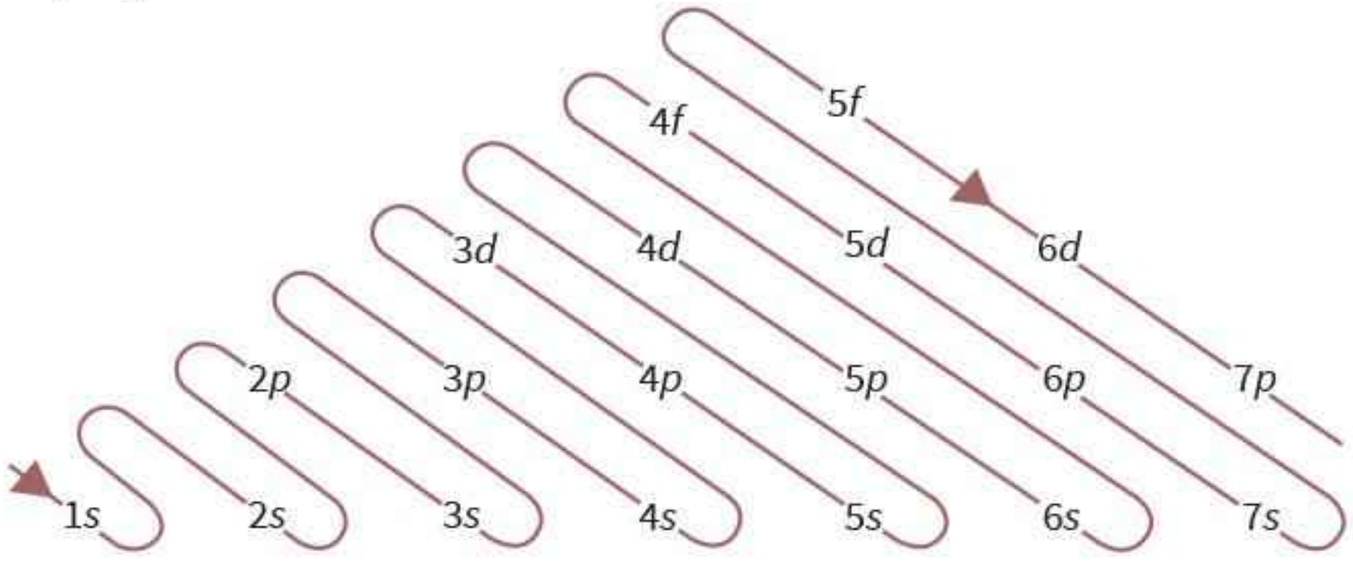
Niestety, ten prosty sposób zapełniania podpowłok nie daje możliwości określenia rzeczywistej struktury elektronowej większych atomów, gdyż **energia orbitali nie wzrasta zgodnie z oczekiwaną kolejnością: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*, 5*s*, 5*p*** itd.

Badania światła emitowanego przez wzbudzone atomy wodoru wykazały, że w miarę oddalania się od jądra maleją różnice energii między kolejnymi powłokami. Ten fakt oraz rozszczepienie powłok atomów wieloelektronowych na podpowłoki o nieco zróżnicowanej energii prowadzą w efekcie do zmiany kolejności zapełniania orbitali – np. orbital 4*s* ma niższą energię niż orbitale 3*d*. W większych atomach, gdzie jest więcej powłok, podpowłoki są jeszcze bardziej wymieszane – np. orbital 6*s* ma niższą energię niż orbitale 4*f*.

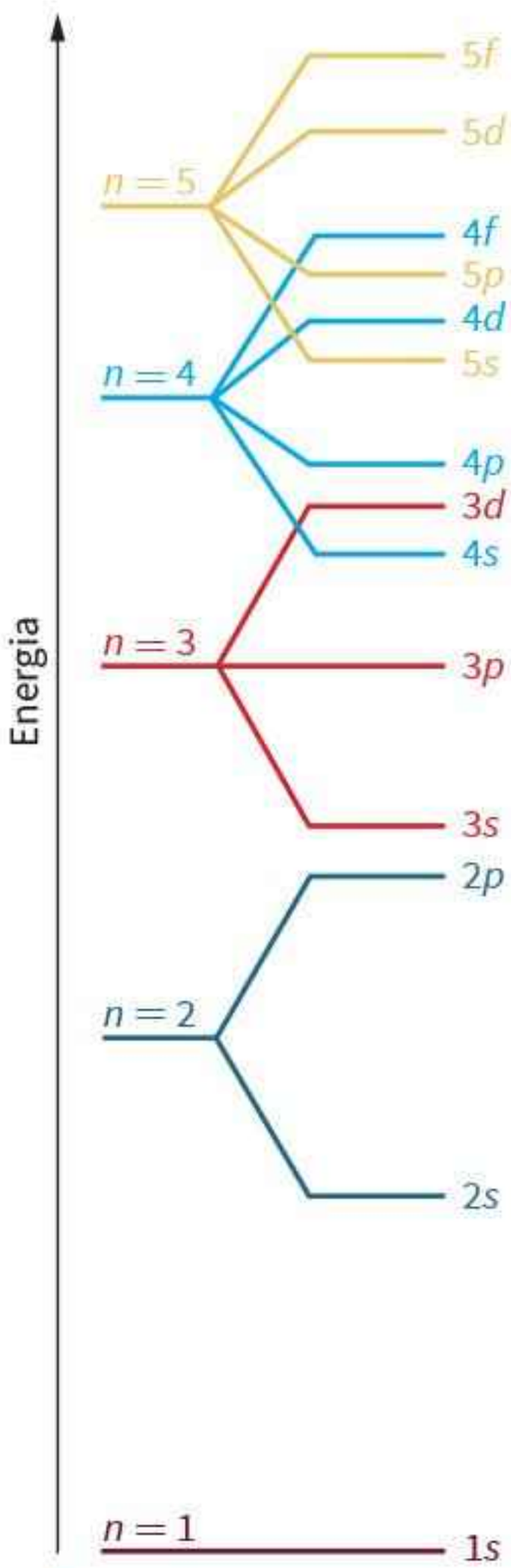
Aby poprawnie pisać konfiguracje elektronowe pierwiastków o liczbach atomowych powyżej 18, można korzystać ze schematu przedstawionego poniżej.

Trzeba zacząć od lewej strony schematu, gdzie znajduje się orbital 1*s*. Następnie należy przemieścić się w kierunku wskazywanym przez strzałkę, a więc po zapełnieniu orbitali 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s* i 3*p* następne elektrony umieścić na orbitalu 4*s*. Dopiero kiedy zostanie on zapełniony, trzeba przejść na 3*d*, 4*p*, 5*s* itd.

Na przykład w atomie żelaza, który ma liczbę atomową Z = 26, elektrony są rozmieszczone następująco: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, lub [Ar] $4s^2 3d^6$.



▲ Kolejność zapełniania orbitali elektronami



▲ Schemat energii podpowłok

Promocja elektronowa

W rzeczywistości zapełnienie podpowłok elektronami nie zawsze wygląda dokładnie tak, jak wynikałoby z przedstawionego schematu. Warto poznać dwa wyjątki: chrom i miedź, których konfiguracje elektronowe są przedstawione poniżej:

$_{24}$Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ lub [Ar] $4s^1 3d^5$

$_{29}$Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ lub [Ar] $4s^1 3d^{10}$

W obu atomach na podpowłoce 4*s* znajduje się tylko 1 elektron, natomiast na 3*d* w atomie chromu jest 5 elektronów zamiast 4, a w atomie miedzi 10 elektronów zamiast 9. Takie rozmieszczenie elektronów jest korzystniejsze dla tych atomów, czyli mają one niższą energię, niż gdyby ich konfiguracje były zgodne z podanym schematem.

Atomy „dążą" do całkowitego zapełnienia swoich powłok walencyjnych i osiągają to np. w reakcjach chemicznych. Podobna jest przyczyna nietypowego rozmieszczenia elektronów w atomach miedzi i chromu. Ponieważ podpowłoka 3*d* składa się z 5 orbitali, całkowite lub połowiczne zapełnienie tej podpowłoki jest dla atomu korzystniejsze energetycznie niż całkowite zapełnienie podpowłoki 4*s* przy niedoborze elektronu na 3*d*.

Przeskok elektronu między podpowłokami, który nie jest związany ze wzbudzeniem atomu, nazywa się **promocją elektronową**. Występuje ona w atomach wielu pierwiastków, m.in. srebra, którego konfiguracja wygląda następująco:

$$_{47}\mathrm{Ag}\colon 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$$

WARTO WIEDZIEĆ

Wolfgang Pauli, szwajcarski uczony pochodzenia austriackiego, był jednym z twórców mechaniki kwantowej. Sformułowana przez niego zasada nazywana **zakazem Pauliego** pozwoliła zrozumieć wyniki wielu eksperymentów oraz sens układu okresowego pierwiastków. Za to osiągnięcie uczony został uhonorowany Nagrodą Nobla z fizyki w 1945 r. Ponadto Pauli już w 1930 r. przewidział istnienie bardzo małej, pozbawionej ładunku cząstki, pojawiającej się podczas niektórych przemian promieniotwórczych. Cząstka ta, nazwana **neutrinem**, została doświadczalnie wykryta ponad ćwierć wieku później.



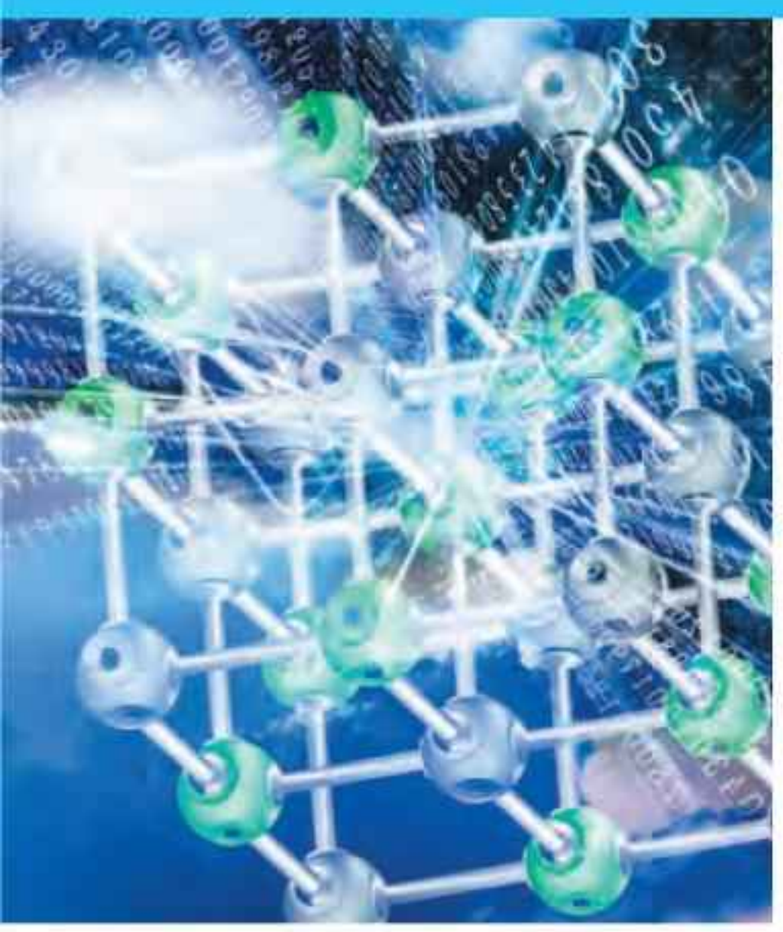
▲ Wolfgang Pauli 1900–1958

PODSUMOWANIE

- **Liczba elektronów na danej podpowłoce** nie może przekraczać maksymalnej liczby, która wynosi: na *s* – 2, na *p* – 6, na *d* – 10, na *f* – 14.
- **Zapis konfiguracji w systemie podpowłokowym** polega na tym, że podaje się numery powłok, symbole podpowłok i (w górnym indeksie) liczbę elektronów na danej podpowłoce.
- **Rozmieszczenie elektronów w większych atomach** można przedstawić za pomocą skróconego zapisu z symbolem helowca, w którym wewnętrzne powłoki oznacza się symbolem gazu szlachetnego o analogicznej konfiguracji.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wyjaśnij krótko, dlaczego na podpowłoce *p* może znajdować się maksymalnie 6 elektronów, a na podpowłoce *d* – 10.
2. Napisz pełną i skróconą konfigurację elektronową pierwiastka o liczbie atomowej 52.
3. Atom Mo ma 42 elektrony. Napisz jego konfigurację elektronową i uzasadnij liczbę elektronów na podpowłoce 5*s* (skorzystaj z informacji dotyczących atomów chromu).



12. Graficzny zapis konfiguracji elektronowej

- Spin elektronu
- Zakaz Pauliego
- Schematy klatkowe
- Reguła Hunda
- Konfiguracje elektronowe prostych jonów

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o polu magnetycznym i przyczynach jego powstawania.

Spin elektronu

Badania światła wysyłanego przez wzbudzone atomy wykazują, że elektron reaguje na pole magnetyczne i zachowuje się jak magnes, który przyjmuje jedną z dwóch orientacji – zgodną z kierunkiem linii sił tego pola lub przeciwną. Obracająca się wokół własnej osi cząstka obdarzona ładunkiem elektrycznym zachowywałaby się podobnie, uznano więc, że elektron ma właściwość (cechę), którą określono jako **spin** (po angielsku „obrót"). Jest to kolejna wielkość kwantowana, której przyporządkowano magnetyczną spinową liczbę kwantową, oznaczoną symbolem m_s. Ma ona wartość +½ lub –½. Należy zaznaczyć, że tej właściwości elektronu nie odpowiada żaden rodzaj ruchu znany z mechaniki klasycznej.



▲ Obrót naładowanej cząstki powoduje powstanie pola magnetycznego, którego kierunek zależy od znaku ładunku i kierunku obrotu tej cząstki

Zakaz Pauliego

Zgodnie z zakazem Pauliego jeden orbital może opisywać najwyżej dwa elektrony, a spiny tych elektronów muszą być przeciwnie skierowane. Oznacza to, że jeżeli dwóm elektronom odpowiada taki sam zestaw wartości trzech liczb kwantowych (n, m, l), to muszą się one różnić wartością liczby m_s. Ponadto warto zaznaczyć, że jeżeli atomy są połączone i tworzą cząsteczkę (lub jon), to cały ten układ podlega omawianej regule.

Zakaz Pauliego

W atomie wieloelektronowym, jonie lub cząsteczce jeden orbital opisuje nie więcej niż dwa elektrony o przeciwnie skierowanych spinach. Inaczej: w atomie wieloelektronowym, jonie lub cząsteczce nie mogą znajdować się dwa elektrony, którym odpowiadają takie same wartości wszystkich czterech liczb kwantowych.

Regułę tę można w uproszczeniu przedstawić następująco: na jednym orbitalu mogą znajdować się maksymalnie dwa elektrony i ich spiny muszą być przeciwne.

Schematy klatkowe

Zapis konfiguracji elektronowych pokazywanych w podręczniku do tej pory nie uwzględniał spinu elektronu ani rozmieszczenia elektronów na orbitalach tej samej podpowłoki. Wiadomo np., że w atomie węgla na podpowłoce $2p$ znajdują się dwa elektrony, ale zapis $2p^2$ nie pokazuje, czy elektrony te tworzą parę czy obsadzają dwa różne orbitale p.

W celu dokładniejszego i bardziej obrazowego przedstawiania struktury elektronowej atomów wprowadzono tzw. **schematy klatkowe**, w których klatki, czyli kwadraciki, odpowiadają poszczególnym orbitalom.

Każda podpowłoka jest przedstawiana za pomocą tylu kwadracików, ile ma orbitali.



W klatkach rysuje się strzałki skierowane w górę ↑ i w dół ↓, które oznaczają elektrony o przeciwnych spinach. Przykładowe konfiguracje elektronowe pierwiastków, zapisane za pomocą schematów klatkowych, zostały przedstawione w poniższej tabeli.

Tabela 12.1. Graficzny zapis konfiguracji elektronowych

Symbol pierwiastka	Konfiguracja elektronowa	Zapis graficzny (schemat klatkowy)
He	$1s^2$	↑↓
Li	$1s^2 2s^1$	↑↓ ↑
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

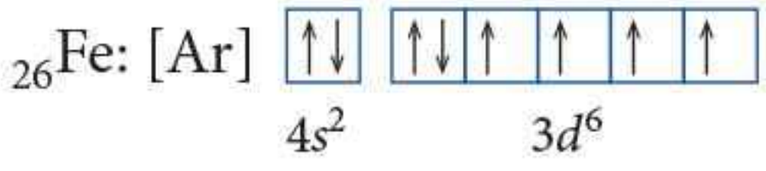
Reguła Hunda

Zapisywanie schematów klatkowych dla pierwiastków takich jak hel, lit czy fluor wymaga tylko znajomości zakazu Pauliego oraz kolejności zapełniania orbitali. Natomiast węgiel należy do pierwiastków, dla których poprawnie zapisane konfiguracje muszą jeszcze uwzględniać tzw. **regułę Hunda**. Dotyczy ona rozmieszczania elektronów na orbitalach o takiej samej energii.

Reguła Hunda

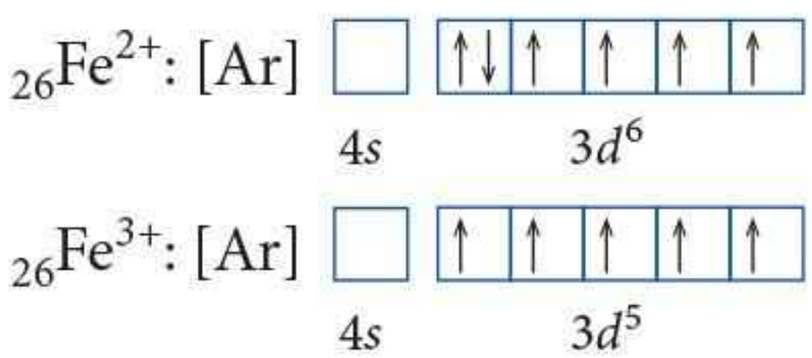
Obsadzenie orbitali jest najbardziej korzystne wtedy, gdy jak najwięcej elektronów ma tak samo skierowane spiny.

Aby napisać schematy klatkowe dla większych atomów, wygodniej jest stosować skrócony zapis z symbolem helowca, a w postaci klatek przedstawiać tylko orbitale zewnętrznych podpowłok. Dla żelaza wygląda to następująco:

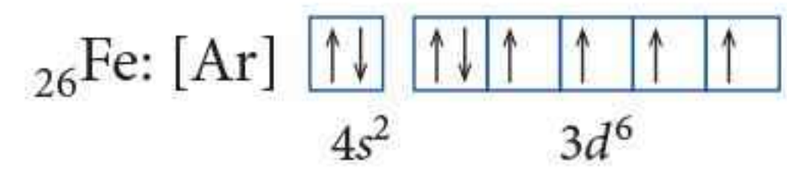


Konfiguracje elektronowe prostych jonów

Pierwiastki, których atomy mają na zewnętrznej powłoce dużo elektronów (6 lub 7), w reakcjach chemicznych przyjmują dodatkowe elektrony i mogą tworzyć proste aniony o konfiguracji najbliższych gazów szlachetnych. Na przykład jon chlorkowy Cl^- i jon siarczkowy S^{2-} mają taką samą strukturę elektronową jak argon. Z kolei metale, które mają na zewnętrznej powłoce 1 lub 2 elektrony, tworzą kationy, których konfiguracja elektronowa jest taka sama jak poprzedzających je gazów szlachetnych. Na przykład kationy sodu i magnezu (Na^+ i Mg^{2+}) mają strukturę elektronową neonu, a kationy potasu i wapnia (K^+ i Ca^{2+}) – strukturę argonu. Jest to oczywiste, ponieważ wiadomo, że atom oddaje elektron z najbardziej zewnętrznej powłoki. Czy wobec tego wiadomo również, jak wyglądają konfiguracje elektronowe jonów żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+}? Za pomocą schematów klatkowych można je przedstawić następująco:



Gdy porówna się te schematy z analogicznie zapisaną konfiguracją elektronową atomu żelaza:



można zauważyć, że atom ten w pierwszej kolejności traci elektrony z podpowłoki 4*s*, a dopiero przy dalszej jonizacji – z 3*d*. Oznacza to, że kolejność energetyczna podpowłok obsadzonych elektronami nie jest taka sama jak pustych. Można to również zaznaczyć poprzez przestawienie kolejności podpowłok w zapisie konfiguracji elektronowej atomu:

$$_{26}Fe\text{: [Ar] } 3d^6 4s^2$$

Graficzny zapis konfiguracji elektronowych jonów żelaza pokazuje bardziej równomierne rozłożenie elektronów w jonie Fe^{3+} niż w Fe^{2+}. Jest ono przyczyną większej trwałości tego kationu.

Proste jony mają konfiguracje elektronowe odpowiednich gazów szlachetnych:

O^{2-}	[Ne]	Na^+
F^-		Mg^{2+}

Se^{2-}	[Kr]	Rb^+
Br^-		Sr^{2+}

S^{2-}	[Ar]	K^+
Cl^-		Ca^{2+}

Te^{2-}	[Xe]	Cs^+
I^-		Ba^{2+}

WARTO WIEDZIEĆ

Nie tylko elektrony, ale również protony i neutrony mają spin, który powoduje, że w obecności zewnętrznego pola magnetycznego jądra atomów „ustawiają się" w określony sposób. Zmiana tego ustawienia wiąże się z pochłonięciem odpowiedniej porcji energii, której wartość zależy od otoczenia chemicznego danego jądra. Ten fakt stał się podstawą szeroko obecnie stosowanej metody analitycznej, nazywanej **magnetycznym rezonansem jądrowym** (metoda NMR). Jest ona wykorzystywana m.in. w diagnostyce medycznej.

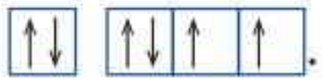


▲ Tomograf służący do diagnostyki metodą NMR

PODSUMOWANIE

- **Elektrony** charakteryzują się dodatkową właściwością, która jest nazywana **spinem**.
- **Zakaz Pauliego** nie dotyczy tylko ograniczenia liczby elektronów na jednym orbitalu do dwóch, lecz także określa, że elektrony te mają mieć przeciwnie skierowane spiny.
- **Konfiguracje elektronowe** przedstawia się m.in. za pomocą schematów klatkowych, w których klatka (kwadracik) oznacza orbital, a elektrony o różnych spinach oznaczane są strzałkami skierowanymi w górę i w dół.
- **Zgodnie z regułą Hunda** orbitale należące do tej samej podpowłoki są obsadzane elektronami w taki sposób, żeby jak najwięcej elektronów miało tak samo skierowane spiny.

PYTANIA I ZADANIA

1. Przedstaw skrócone konfiguracje atomów chromu, manganu, miedzi i cynku w systemie klatkowym.
2. Wymień wszystkie jony proste, które mają konfigurację elektronową neonu oraz argonu.
3. Przedstaw skrócone konfiguracje elektronowe jonów Mn^{2+} i Cr^{3+}.
4. Konfigurację elektronową pierwiastka X można zapisać następująco: [Ne] . Podaj symbol pierwiastka *X* oraz symbole podpowłok, które przedstawia ten schemat.



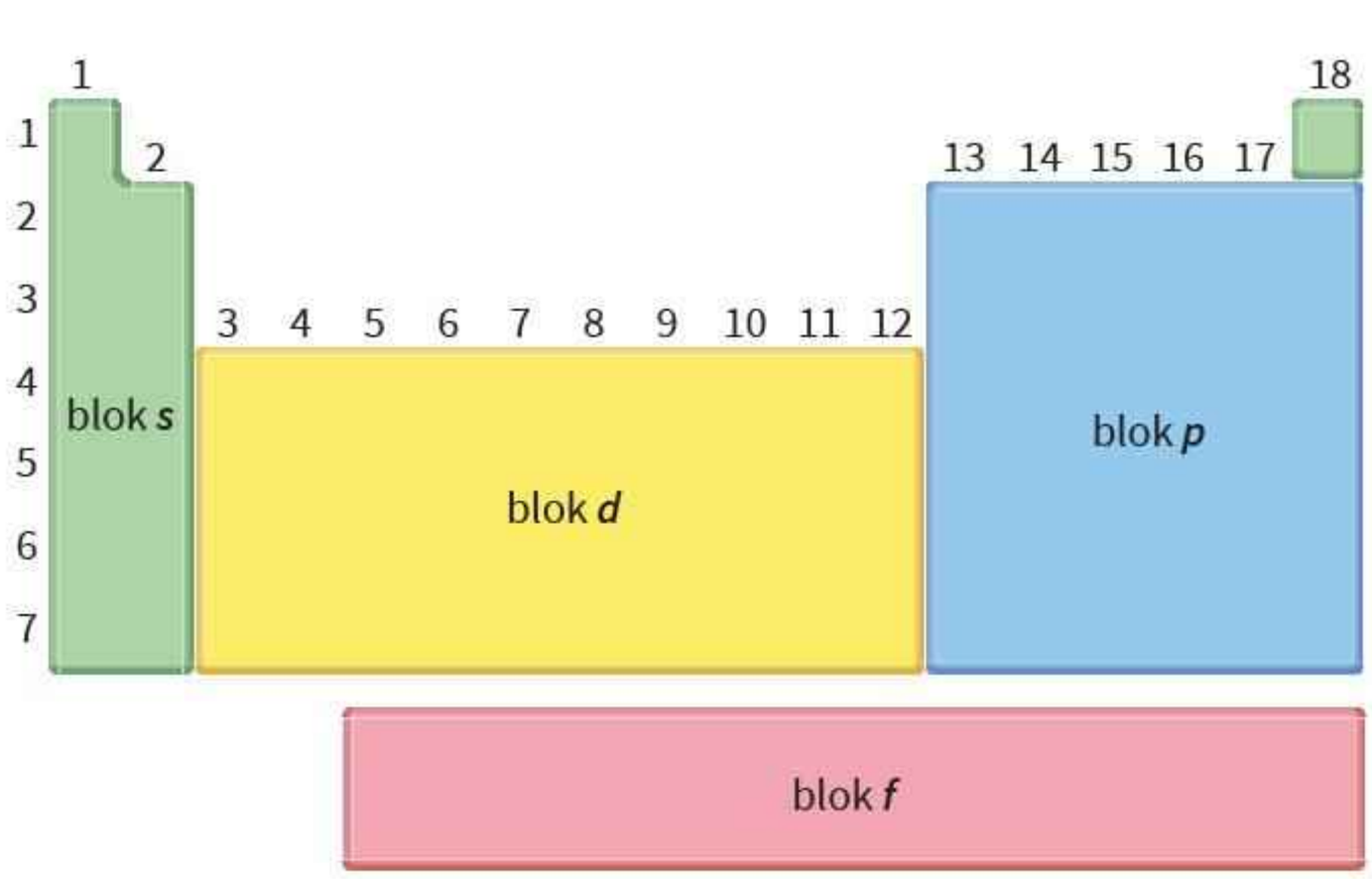
13. Układ okresowy pierwiastków chemicznych

- Bloki konfiguracyjne
- Konfiguracje elektronowe pierwiastków a układ okresowy
- Informacje zawarte w zapisie konfiguracji elektronowej
- Zmiany wielkości atomów w okresach i w grupach

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o strukturze układu okresowego pierwiastków.

Bloki konfiguracyjne

We współczesnym układzie okresowym pierwiastków można odnaleźć wiele informacji o konfiguracji elektronowej atomów. Wiadomo, że numer okresu oznacza liczbę powłok obsadzonych elektronami w atomach pierwiastków, a cyfra jedności w numerze grupy – liczbę elektronów na ostatniej (zewnętrznej) powłoce. Często też w układzie okresowym wyróżnia się kolorem tzw. bloki konfiguracyjne: *s*, *p*, *d*, *f*. Są one oznaczone takimi samymi literami jak podpowłoki, gdyż pierwiastki należące do danego bloku zapełniają elektronami określoną podpowłokę.



▲ Bloki konfiguracyjne w układzie okresowym

Blok *s* obejmuje 1. i 2. grupę, gdyż pierwiastki należące do tych grup mają odpowiednio: 1 i 2 elektrony na podpowłoce *s* zewnętrznej powłoki elektronowej. Wyjątkiem jest hel, który ze względu na właściwości typowe dla gazów szlachetnych znalazł się w grupie 18., ale jego konfiguracja elektronowa ($1s^2$) wskazuje na przynależność do bloku *s*.
Do **bloku *p*** należy sześć grup, od 13. do 18., czyli znajdują się w nim pierwiastki, które mają w swoich atomach od 1 do 6 elektronów na podpowłoce *p* zewnętrznej powłoki elektronowej.

Blok *d* stanowią cztery rzędy skupiające po 10 pierwiastków (grupy 3.–12.), w których elektrony zapełniają podpowłokę *d*, ale tę należącą do przedostatniej powłoki, a nie do zewnętrznej. Wynika to z kolejności energetycznej podpowłok – za pomocą schematu w rozdziale 12 można sprawdzić, że orbital 4*s* ma niższą energię niż orbitale 3*d*, orbital 5*s* niższą niż 4*d* itd. Dlatego pierwszy szereg *d* znajduje się w 4. okresie, a nie w 3. W dolnej części układu okresowego znajduje się **blok *f*** należący do 6. i 7. okresu. Jest on złożony z dwóch rzędów pierwiastków (tzw. lantanowce i aktynowce), w których zapełniane są podpowłoki *f* czwartej i piątej powłoki. (Za pomocą tego samego schematu można sprawdzić, że orbital 6*s* ma niższą energię niż orbitale 4*f*, a orbital 7*s* niższą niż 5*f*). Liczba pierwiastków w każdym szeregu *f* jest równa maksymalnej liczbie elektronów na podpowłoce *f*, czyli wynosi 14.

Konfiguracje elektronowe pierwiastków a układ okresowy

Położenie pierwiastka w układzie okresowym wskazuje, jaką konfigurację elektronową mają jego atomy. Jest to istotne ułatwienie, kiedy chce się poznać strukturę dużego atomu, gdyż nie trzeba za każdym razem korzystać ze schematu kolejności zapełniania podpowłok. Należy tylko pamiętać, że pierwiastki bloku ***d*** należące do 4. okresu zapełniają podpowłokę 3*d*, pierwiastki należące do 5. okresu – podpowłokę 4*d* itd., czyli że jest to podpowłoka *d* przedostatniej, a nie ostatniej powłoki.

Jeżeli natomiast trzeba w konfiguracji uwzględnić podpowłokę *f*, to będzie ona należała do 4. powłoki dla pierwiastków 6. okresu lub do 5. powłoki dla pierwiastków 7. okresu. Aby napisać konfigurację elektronową, należy znaleźć symbol gazu szlachetnego z poprzedniego okresu, po czym przesuwać się w kierunku danego pierwiastka zgodnie z rosnącą liczbą atomową i dopisywać elektrony na kolejnych podpowłokach.

PRZYKŁAD 13.1.

Napisz konfiguracje elektronowe cezu, antymonu i irydu.

- Cez należy do 6. okresu i 1. grupy, więc trzeba odczytać symbol gazu szlachetnego z 5. okresu (Xe) i dopisać $6s^1$.

  Odpowiedź: Konfiguracja cezu to: [Xe] $6s^1$.

- Antymon należy do 5. okresu i 15. grupy, wiec trzeba odczytać symbol gazu szlachetnego z 4. okresu (Kr) i dopisać kolejno: $5s^2$, $4d^{10}$, gdyż te podpowłoki są zapełnione, a na końcu $5p^3$, bo grupa 15. jest trzecią z kolei w bloku ***p***, czyli należące do niej pierwiastki mają po 3 elektrony na podpowłoce *p*.

  Odpowiedź: Konfiguracja antymonu to: [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^3$.

- Iryd należy do 6. okresu i 9. grupy, więc trzeba odczytać symbol gazu szlachetnego z 5. okresu (Xe), dopisać $6s^2$ (zapełniona podpowłoka), po czym przesunąć się w kierunku irydu i zauważyć, że między lantanem (La) a hafnem (Hf) znajduje się pierwszy szereg *f*. Wobec tego należy napisać $4f^{14}$ i – skoro iryd jest siódmym z kolei pierwiastkiem w trzecim szeregu ***d*** – na końcu dopisać $5d^7$.

  Odpowiedź: Konfiguracja irydu to: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^7$ lub po uporządkowaniu: [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$.

Informacje zawarte w zapisie konfiguracji elektronowej

Sumaryczna liczba elektronów w atomie jest równa jego liczbie atomowej, więc jednoznacznie wskazuje, jaki jest to pierwiastek. Z konfiguracji elektronowej można też odczytać jego przynależność do określonego okresu i określonej grupy.

PRZYKŁAD 13.2.

Na podstawie konfiguracji elektronowej określ położenie pierwiastków X1, X2, X3, X4 w układzie okresowym i podaj ich nazwy.

X1: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

X2: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

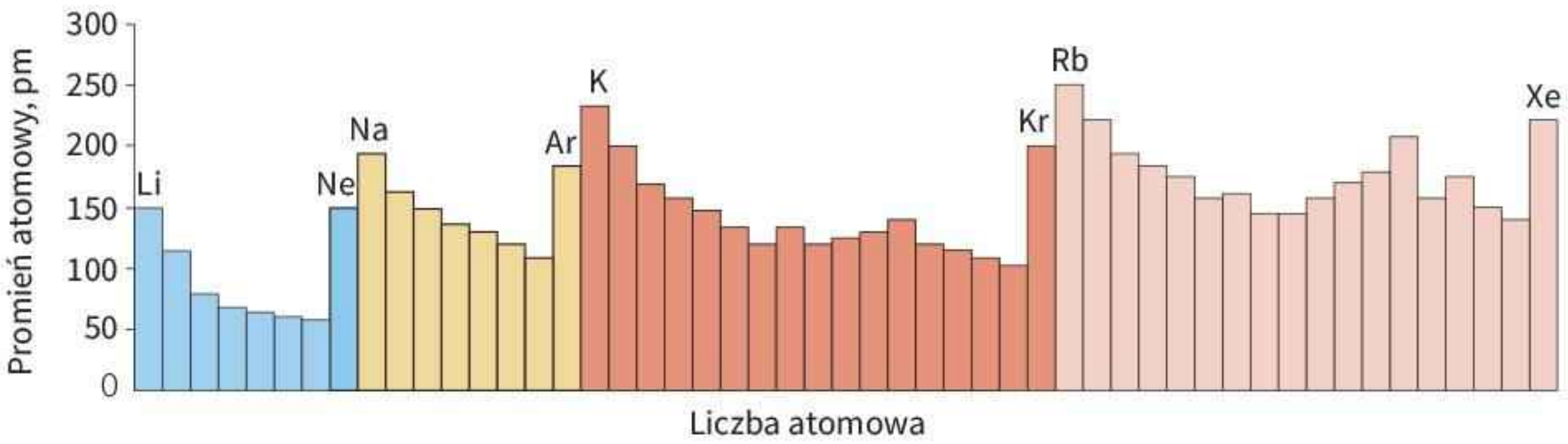
X3: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

X4: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$

- X1: należy do 5. okresu (bo ma 5 powłok), do bloku ***s*** (bo nie ma elektronów na podpowłoce 5*p* ani 4*d*) i do grupy 2. (bo na podpowłoce 5*s* ma 2 elektrony). **Jest to stront.**
- X2: należy do 4. okresu (bo ma 4 powłoki), do bloku ***p*** (bo ma elektrony na podpowłoce 4*p*) i do grupy 16. (bo ma 4 elektrony na podpowłoce 4*p*). **Jest to selen.**
- X3: należy do 4. okresu (bo ma 4 powłoki), do bloku ***d*** (bo ma elektrony na podpowłoce 3*d*) i do grupy 9. (bo ma 7 elektronów na podpowłoce 3*d*). **Jest to kobalt.**
- X4: należy do 5. okresu (bo ma 5 powłok), do bloku ***d*** (bo ma elektrony na podpowłoce 4*d*) i do grupy 12. (bo ma 10 elektronów na podpowłoce 4*d*). **Jest to kadm.**

Zmiany wielkości atomów w okresach i w grupach

Jedną z ważnych cech struktury atomu jest jego **rozmiar**. Im wyższy jest numer okresu, tym większa liczba powłok elektronowych, więc w ramach danej grupy promień atomu rośnie ze wzrostem liczby atomowej.



▲ Okresowa zmienność promieni atomowych pierwiastków chemicznych

Pierwiastki bloku *s* oddają elektrony z zewnętrznej powłoki tym łatwiej, im bardziej powłoka ta jest oddalona od jądra. Dlatego aktywność litowców i berylowców wzrasta „w dół grupy". Odwrotnie zmienia się aktywność w grupie fluorowców, które w reakcjach przyłączają elektron brakujący do oktetu. Przyłączanie to jest tym łatwiejsze, im bliżej jądra znajduje się zewnętrzna powłoka, więc aktywność maleje od fluoru do jodu. Promienie pierwiastków należących do jednego okresu zmniejszają się ze wzrostem liczby atomowej, gdyż jądra o wzrastającym ładunku coraz silniej przyciągają elektrony. Prowadzi to do stopniowej zmiany charakteru chemicznego pierwiastków od metali w pierwszych dwóch grupach do niemetali w ostatnich.

Układ okresowy pierwiastków chemicznych

to tablica, w której pierwiastki chemiczne są uporządkowane w kolejności wzrastającej liczby atomowej i pogrupowane zgodnie z podobieństwem właściwości.

Magnez jest 12. pierwiastkiem w układzie okresowym.
– Liczba protonów wynosi 12.
– Liczba elektronów wynosi 12.

Elektrony w atomie magnezu zajmują 3 powłoki elektronowe:
$_{12}Mg: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

2 elektrony walencyjne



Atom magnezu ma 2 elektrony walencyjne.

Masa atomowa to średnia masa naturalnej mieszaniny izotopów (u).

Skład izotopowy:
^{24}Mg – 79 %
^{25}Mg – 10 %
^{26}Mg – 11 %



2
3
12 Mg
magnez
[Ne]3s²
24,305



Nazwy grup układu okresowego

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H wodór																	He hel
2	Li lit	Be beryl											B bor	C węgiel	N azot	O tlen	F fluor	
3			Sc skand	Ti tytan	V wanad	Cr chrom	Mn mangan	Fe żelazo	Co kobalt	Ni nikiel	Cu miedź	Zn cynk						
4																		
5																		
6	Litowce	Berylowce	Skandowce	Tytanowce	Wanadowce	Chromowce	Manganowce	Żelazowce	Kobaltowce	Niklowce	Miedziowce	Cynkowce	Borowce	Węglowce	Azotowce	Tlenowce	Fluorowce	Helowce
7																		

La lantan	Lantanowce
Ac aktyn	Aktynowce



Magnez

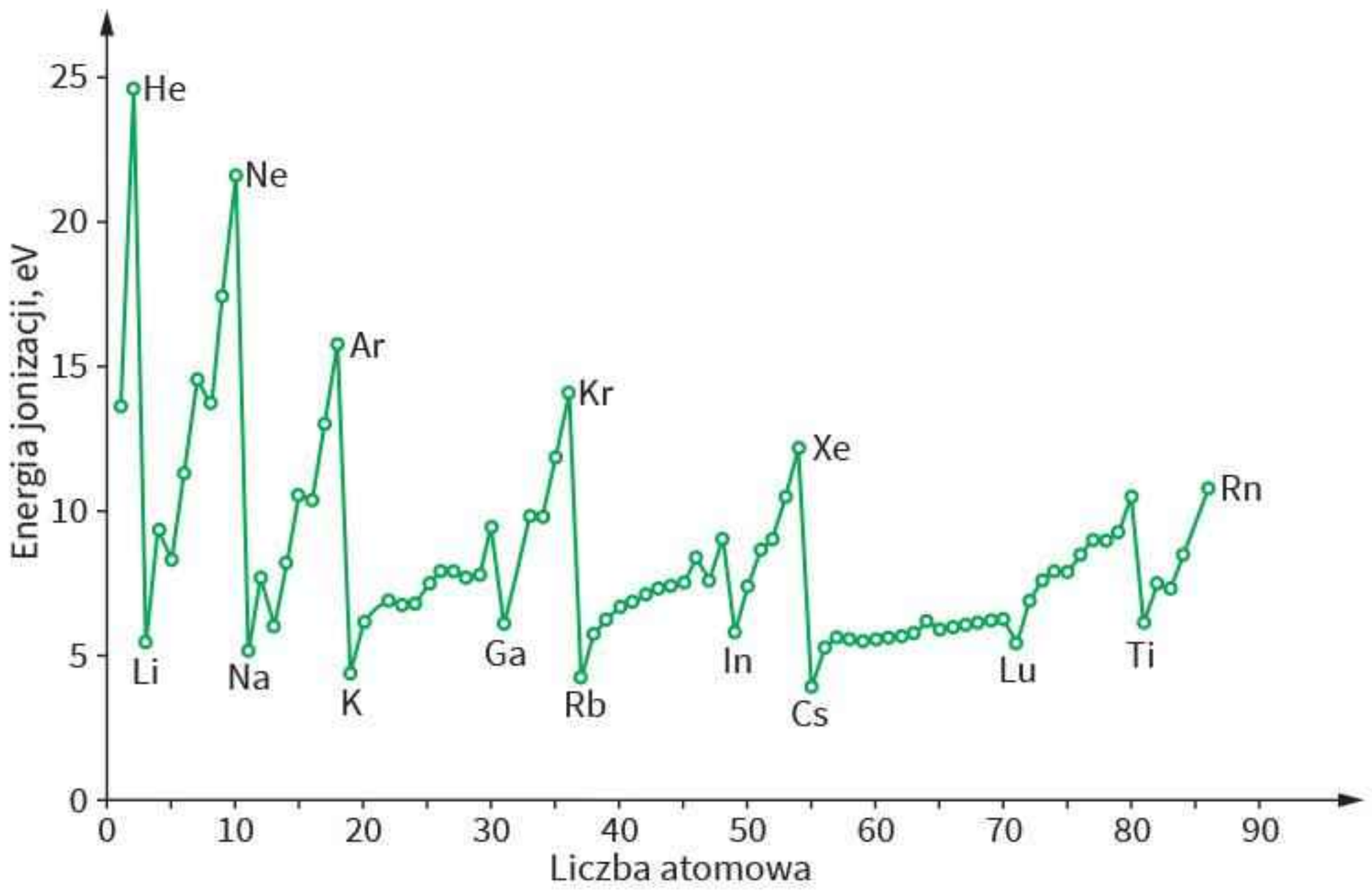
Magnez łatwo tworzy kationy Mg^{2+}.



Spalanie magnezu w tlenie

WARTO WIEDZIEĆ

Pierwiastki różnią się między sobą wartością energii potrzebnej do oderwania jednego elektronu z atomu. Wykres zależności energii jonizacji od liczby atomowej może stanowić potwierdzenie poznanej struktury elektronowej atomu. Największe wartości energii jonizacji mają gazy szlachetne, a najmniejsze wartości – litowce. Mniejsza energia jonizacji boru niż berylu i glinu niż magnezu wskazuje, że łatwiej jest usunąć jedyny elektron znajdujący się na podpowłoce *p* niż jeden z elektronów zapełnionej podpowłoki *s*.



▲ Wykres zależności energii jonizacji od liczby atomowej

PODSUMOWANIE

- **We współczesnym układzie okresowym** wyróżnione są bloki konfiguracyjne: ***s***, ***p***, ***d***, ***f***.
- **Atomy pierwiastków należących do danego bloku** zapełniają elektronami podpowłokę oznaczoną taką samą literą jak ten blok.
- **Liczba grup w każdym bloku** jest równa maksymalnej liczbie elektronów na odpowiedniej podpowłoce.
- **Promienie atomów bloków *s* i *p*** rosną ze wzrostem numeru okresu i maleją ze wzrostem numeru grupy.

PYTANIA I ZADANIA

1. Napisz w zeszycie skrócone konfiguracje elektronowe ołowiu i uranu. Skorzystaj z układu okresowego.
2. Określ położenie w układzie okresowym pierwiastka o następującej konfiguracji elektronowej: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$.
3. Wyszukaj w dostępnych źródłach informacje o trzech najcięższych, otrzymanych sztucznie pierwiastkach. Podaj ich liczby atomowe i określ położenie w układzie okresowym.
4. Wyjaśnij, dlaczego w 4. okresie znajduje się o 10 pierwiastków więcej niż w 3. okresie.

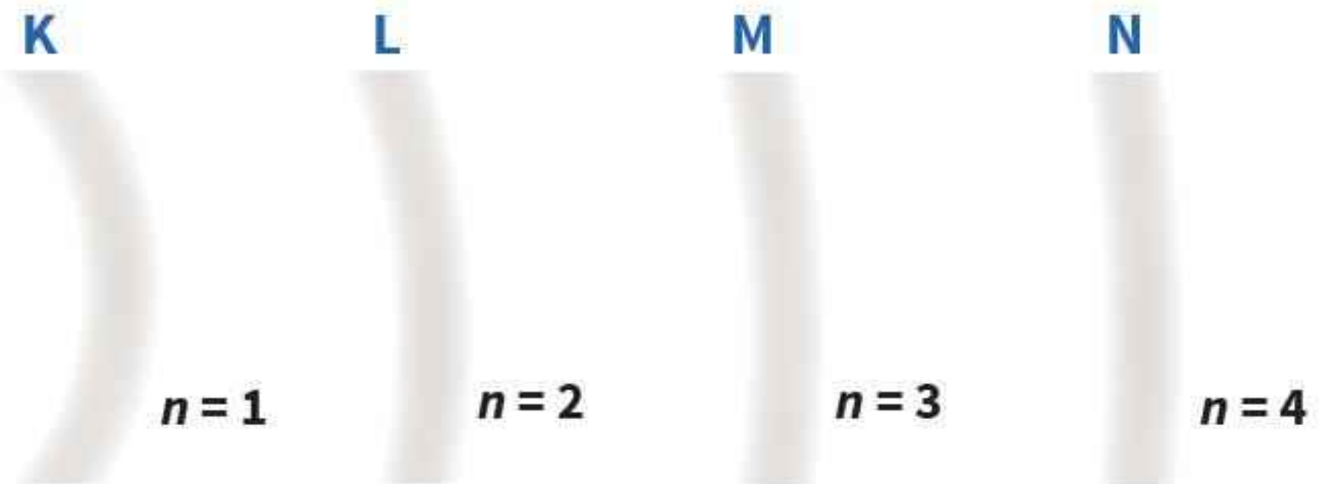
PODSUMOWANIE DZIAŁU: Struktura elektronowa atomu

Powłoki elektronowe

Maksymalna liczba elektronów na powłoce

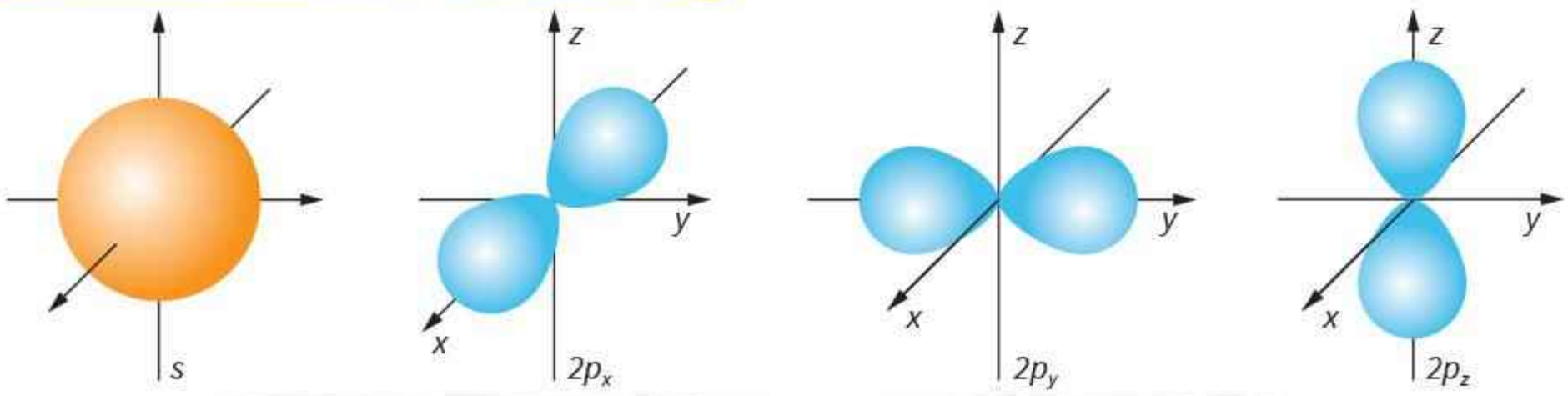
$2n^2$





1 podpowłoka	2 podpowłoki:	3 podpowłoki:	4 podpowłoki:
s	*s, p*	*s, p, d*	*s, p, d, f*
1 orbital	4 orbitale	9 orbitali	16 orbitali
2 elektrony	8 elektronów	18 elektronów	32 elektrony

Kształty orbitali atomowych



Prawo okresowości

Właściwości pierwiastków są periodycznie zależne od ładunków ich jąder atomowych. Położenie pierwiastka w układzie okresowym jest ściśle związane z jego strukturą elektronową.

Konfiguracje elektronowe

w systemie podpowłokowym zawierają numer powłoki, symbol podpowłoki i liczbę elektronów na danej podpowłoce.

$_{17}Cl: \underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6}_{\text{konfiguracja rdzenia atomowego}}\,\underbrace{3s^2\,3p^5}_{\text{konfiguracja elektronów walencyjnych}}$

Zakaz Pauliego

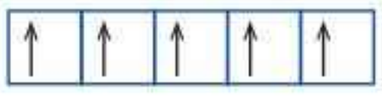


tak

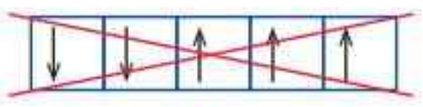


nie

Reguła Hunda



tak



nie

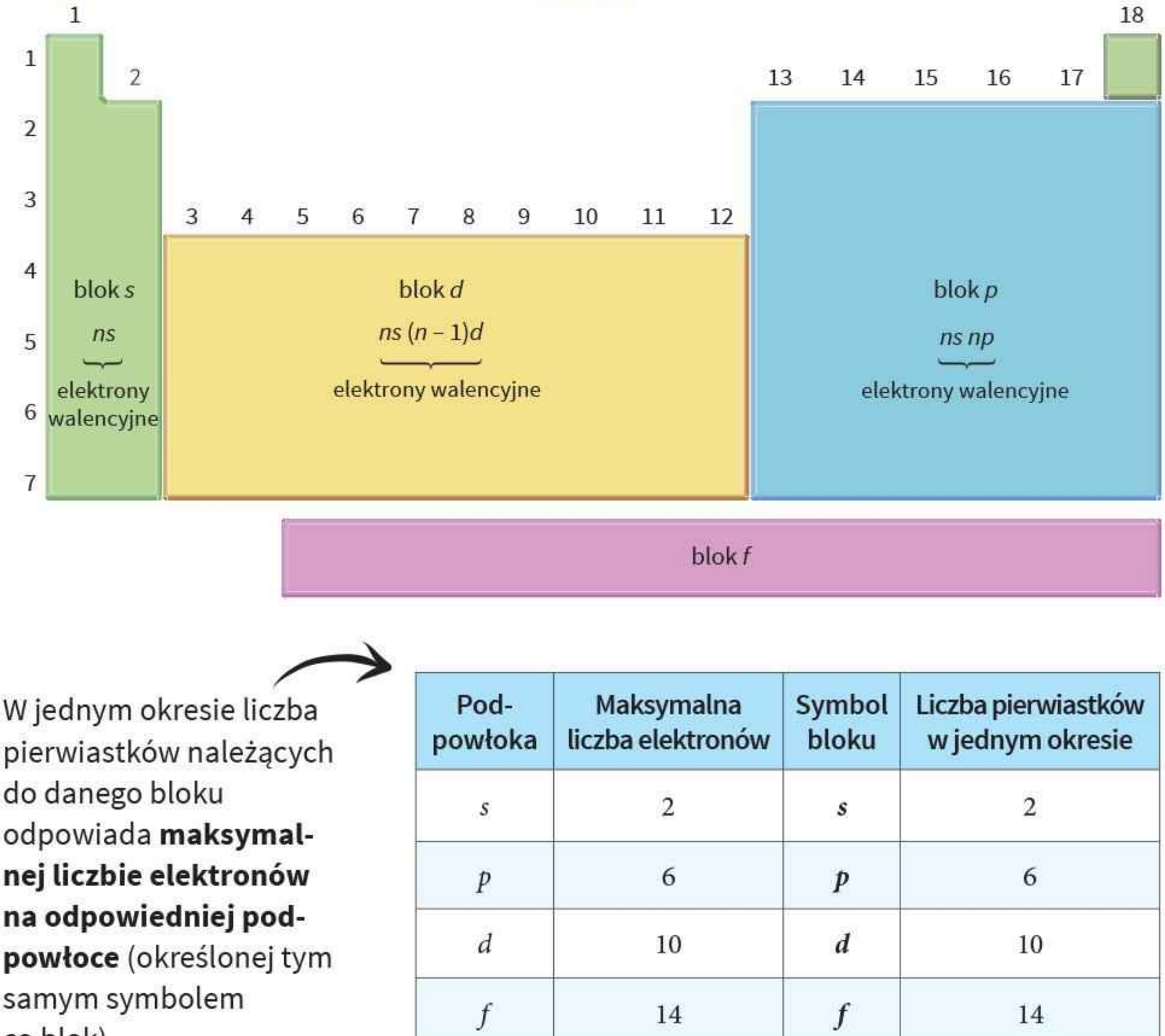
Zapis skrócony z symbolem helowca

$_{17}Cl: [Ne]\,3s^2\,3p^5$

Liczby kwantowe

Numer powłoki (wartość *n*)	Liczba podpowłok i wartości *l*	Rodzaj podpowłoki	Liczba orbitali i wartości *m*	Liczba elektronów	
				na podpowłoce	na powłoce
1	1: 0	*s*	1: 0	2	2
2	2: 0 1	*s* *p*	1: 0 3: –1, 0, 1	2 6	8
3	3: 0 1 2	*s* *p* *d*	1: 0 3: –1, 0, 1 5: –2, –1, 0, 1, 2	2 6 10	18
4	4: 0 1 2 3	*s* *p* *d* *f*	1: 0 3: –1, 0, 1 5: –2, –1, 0, 1, 2 7: –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3	2 6 10 14	32

Bloki konfiguracyjne: s, p, d, f



W jednym okresie liczba pierwiastków należących do danego bloku odpowiada **maksymalnej liczbie elektronów na odpowiedniej podpowłoce** (określonej tym samym symbolem co blok).

Podpowłoka	Maksymalna liczba elektronów	Symbol bloku	Liczba pierwiastków w jednym okresie
s	2	***s***	2
p	6	***p***	6
d	10	***d***	10
f	14	***f***	14

1. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Pierwiastki bloku *p* należące do 4., 5. i 6. okresu mają całkowicie zapełnioną elektronami podpowłokę *d* przedostatniej powłoki.	**P**	**F**
2.	Wszystkie pierwiastki bloku *d* mają zapełnioną podpowłokę *s* ostatniej powłoki.	**P**	**F**
3.	Pierwiastki bloku *s* mają zapełnione elektronami wszystkie wewnętrzne powłoki.	**P**	**F**

2. Wskaż w tabeli wiersz, w którym zostały poprawnie podane wartości, jakie mogą przyjmować liczby kwantowe.

	n	l	m	m_s
A	1, 2, 3, ...	$-n, ..., 0, ..., +n$	$0, ..., l$	$\frac{1}{2}$
B	0, 1, 2, 3, ...	$0, ..., n$	$-l, ..., 0, ..., +l$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
C	1, 2, 3, ...	$0, ..., (n-1)$	$-l, ..., 0, ..., +l$	$\frac{1}{2}$
D	1, 2, 3, ...	$0, ..., (n-1)$	$-l, ..., 0, ..., +l$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

3. Pierwiastki X i Z tworzą z pierwiastkiem A jonowe związki o wzorach X_2A i ZA. Jony wchodzące w skład tych związków mają identyczną konfigurację elektronową. Suma liczb atomowych pierwiastków X, Z, A wynosi 31.

a) Podaj symbole pierwiastków X i Z.
b) Napisz w zeszycie pełną konfigurację elektronową anionu pierwiastka A.
c) Podaj liczbę powłok elektronowych w atomach pierwiastków X i Z.

4. Napisz w zeszycie konfigurację elektronową manganu w systemie skróconym z symbolem helowca. Zakreśl elektrony, które nie występują w kationie Mn^{2+}. Podaj wartości czterech liczb kwantowych dla każdego z tych elektronów.

5. Pierwiastki X i Y należą do 4. okresu i do sąsiadujących ze sobą grup. Ich kationy mają konfigurację elektronową: [Ar] $3d^{10}$.
Podaj symbole pierwiastków spełniających powyższe warunki.

6. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Prosty anion pierwiastka X ma konfigurację elektronową najbliższego gazu szlachetnego o mniejszej liczbie atomowej niż ma X.	**P**	**F**
2.	Jeżeli pierwiastek X tworzy prosty anion, a pierwiastek E prosty kation o takiej samej konfiguracji elektronowej, to znaczy, że pierwiastki X i E należą do tego samego okresu.	**P**	**F**
3.	Kation galu Ga^{3+} ma inną konfigurację elektronową niż argon.	**P**	**F**

7. **Wyjaśnij, dlaczego blok *d* zaczyna się dopiero w 4. okresie, mimo że już w 3. powłoce znajduje się podpowłoka *d*.**

8. **Wyjaśnij, dlaczego pierwszy szereg *f* należy do 6. okresu, mimo że już w 4. powłoce znajduje się podpowłoka *f*.**

9. **Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.**

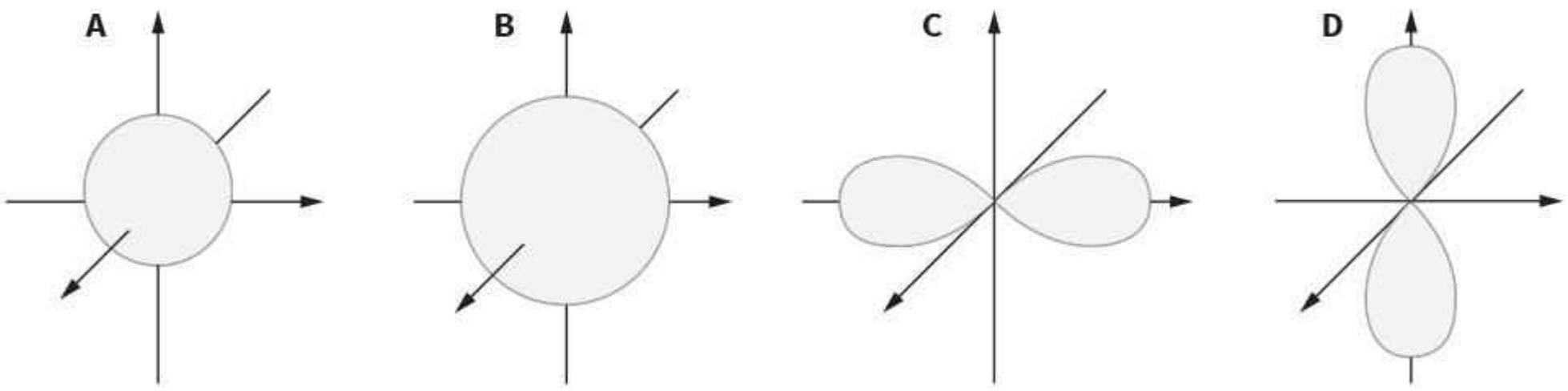
1.	Konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ przedstawia rozmieszczenie elektronów w atomie pierwiastka należącego do 18. grupy i 4. okresu.	**P**	**F**
2.	Konfiguracja elektronowa: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ przedstawia rozmieszczenie elektronów w atomie pierwiastka należącego do 2. grupy.	**P**	**F**
3.	Konfiguracja elektronowa: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$ przedstawia rozmieszczenie elektronów w atomie pierwiastka należącego do 5. okresu i 5. grupy.	**P**	**F**

10. Na przykładzie 4. powłoki wyjaśnij zgodność wzoru $2n^2$ (określającego maksymalną liczbę elektronów na powłoce o numerze n) z zakazem Pauliego. Weź pod uwagę liczbę i rodzaj podpowłok należących do jednej powłoki oraz liczbę orbitali odpowiadających każdej podpowłoce. **Uzupełnij poniższy tekst w zeszycie.**

Liczba podpowłok należących do 4. powłoki wynosi ____ i są to podpowłoki ____. Liczby orbitali odpowiadające tym podpowłokom to: ____, co daje w sumie ____ orbitali i zgodnie z zakazem Pauliego ____ elektrony.

11. **Oblicz, ilu elektronom w atomie potasu odpowiada wartość pobocznej liczby kwantowej $l = 1$.**

12. Poniższe rysunki przedstawiają kontury czterech orbitali jednego atomu.



Uzupełnij zdania dotyczące tych orbitali w zeszycie. Wpisz w puste miejsca odpowiednie litery.

Orbitale ___ i ___ należą do różnych podpowłok. Orbitale ___ i ___ należą do różnych powłok. Jeżeli rysunki przedstawiają orbitale atomu węgla w stanie podstawowym, orbitalom ___ i ___ można przypisać po jednym elektronie, a orbitalom ___ i ___ po dwa elektrony.

13. O pierwiastku X wiadomo, że:
- elektrony walencyjne jego atomu zlokalizowane są na jednej powłoce;
- w jego atomie na powłoce walencyjnej znajduje się tyle samo elektronów sparowanych i niesparowanych;
- jego atom nie ma elektronów na podpowłoce 5*p*, a na trzeciej powłoce ma 18 elektronów.

Uzupełnij tabelę w zeszycie. Wpisz informacje dotyczące pierwiastka X oraz podaj wzór kationu prostego tego pierwiastka o największym ładunku.

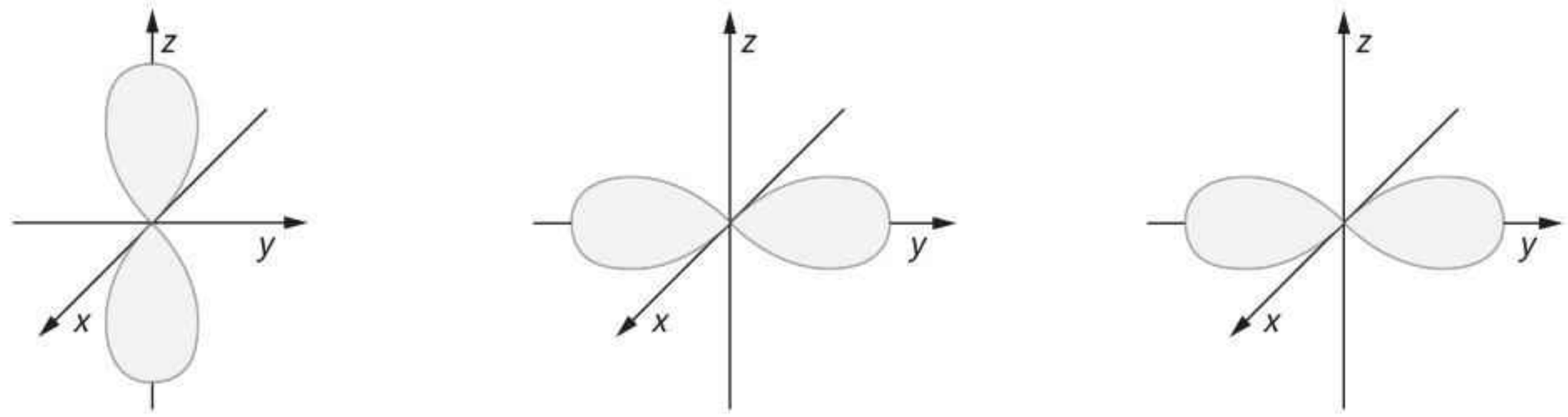
Liczba atomowa pierwiastka	Numer okresu	Numer grupy	Symbol bloku konfiguracyjnego	Wzór kationu prostego

14. O pierwiastku X wiadomo, że:
- ma dwa stabilne izotopy;
- liczba masowa tego izotopu, którego zawartość procentowa wynosi 69,17 %, jest równa 63;
- liczba masowa drugiego izotopu różni się od liczby masowej pierwszego izotopu o 2.

Uzupełnij tabelę w zeszycie. Wpisz wartości liczb kwantowych opisujące stan kwantowo-mechaniczny niesparowanego elektronu w kationie prostym pierwiastka X.

Liczba kwantowa	główna, *n*	poboczna, *l*	magnetyczna, *m*	magnetyczna spinowa, m_s
Wartości liczb kwantowych				

15. Na poniższym rysunku przedstawiono kształty konturów pewnych orbitali. **Wybierz zdanie prawdziwe.**



A. Są to kontury orbitali typu *d*.
B. Orbitale te różnią się wartością głównej liczby kwantowej.
C. Orbitale te mogą opisywać stan maksymalnie 3 elektronów.
D. Wartość pobocznej liczby kwantowej przypisanej tym orbitalom wynosi 1.

16. Spośród następujących pierwiastków: azot, wanad, mangan, arsen wybierz ten, w którego atomie znajduje się 5 elektronów walencyjnych i który ma jednocześnie 11 elektronów na powłoce M. Zapisz w zeszycie pełną powłokową oraz skróconą podpowłokową konfigurację elektronową tego atomu, a także konfigurację elektronów walencyjnych tego atomu w systemie klatkowym.

17. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Istnieje tylko jeden pierwiastek, którego anion prosty ma 18 elektronów.	**P**	**F**
2.	Promień atomowy magnezu jest większy od promienia atomowego berylu, ale mniejszy od promienia atomowego sodu.	**P**	**F**
3.	Pierwiastek o konfiguracji elektronowej [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$ należy do bloku konfiguracyjnego *d*.	**P**	**F**
4.	Liczba niesparowanych elektronów w jonie Fe^{2+} jest taka sama jak w atomie żelaza.	**P**	**F**

18. O pierwiastku X wiadomo, że:

- jego anion prosty ma konfigurację elektronową gazu szlachetnego, który w jądrze atomowym ma 36 protonów;
- w chmurze elektronowej jego atomu są dwa niesparowane elektrony.

Podaj nazwę i symbol pierwiastka X, symbol bloku konfiguracyjnego, do którego należy ten pierwiastek, oraz liczbę elektronów w jego rdzeniu atomowym.

19. W poniższej tabeli podano wartości trzech kolejnych energii jonizacji dla pierwiastków 13. grupy układu okresowego. Pierwsza wartość opisuje energię potrzebną do oderwania elektronu od obojętnego atomu danego pierwiastka, następne to wartości energii potrzebnej do oderwania kolejnych elektronów odpowiednio z pojedynczo i podwójnie naładowanego jonu danego pierwiastka.

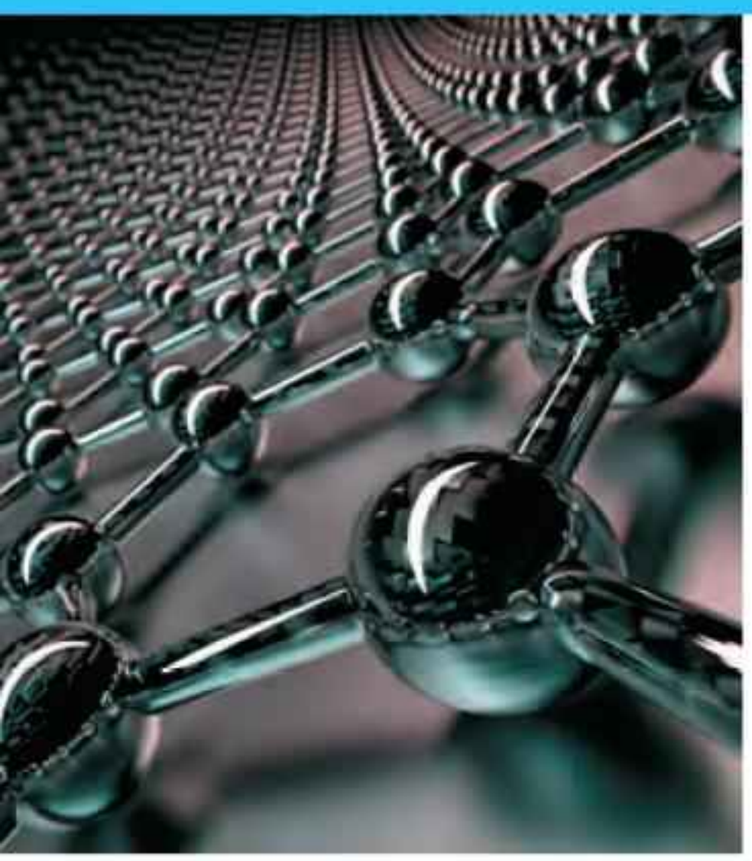
Nazwa pierwiastka	Energia jonizacji, kJ/mol		
	pierwsza	druga	trzecia
bor	801	2427	3659
glin	578	1816	2745
gal	580	1980	2965

Na podstawie danych zawartych w tabeli oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Druga energia jonizacji maleje ze wzrostem liczby powłok elektronowych.	**P**	**F**
2.	Energia potrzebna do oderwania elektronu od atomu danego pierwiastka jest większa niż energia potrzebna do oderwania elektronu od kationu tego pierwiastka.	**P**	**F**
3.	Dostarczenie 580 kJ energii do układu, w którym znajduje się 1 mol galu, spowoduje, że w układzie powstanie 1 mol jonów o konfiguracji elektronowej argonu.	**P**	**F**

WIĄZANIA CHEMICZNE

- Wiązania chemiczne w pierwiastkach
- Wiązania w związkach chemicznych. Elektroujemność
- Wiązanie jonowe
- Wiązanie kowalencyjne w związkach chemicznych
- Wiązanie koordynacyjne
- Kształt cząsteczek związków chemicznych
- Hybrydyzacja orbitali atomowych. Wiązania σ i π
- Oddziaływania międzycząsteczkowe



14. Wiązania chemiczne w pierwiastkach

- Wspólne cechy metali
- Wiązanie metaliczne
- Stopy metali
- Zróżnicowane właściwości niemetali
- Wiązanie kowalencyjne
- Cząsteczki dwuatomowe
- Cząsteczki kilkuatomowe
- Cząsteczki wieloatomowe

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o właściwościach metali i niemetali.

Wspólne cechy metali

Większość metali, z których są wykonane przedmioty codziennego użytku, to **ciała stałe, twarde** i **wytrzymałe mechanicznie**, o charakterystycznym **połysku**. Metale w wyższej temperaturze stają się **kowalne i ciągliwe, a dobre przewodnictwo cieplne** pozwala stosować je w procesie produkcji urządzeń grzewczych. Druty i blaszki metalowe są niezastąpione w elektrotechnice ze względu na **wysokie przewodnictwo elektryczne.**

Wymienione wyżej cechy metali zalicza się do **właściwości fizycznych**. Pierwiastki metaliczne mają też wspólne niektóre **właściwości chemiczne**, wynikające z obecności niewielkiej liczby elektronów na zewnętrznych powłokach ich atomów. Na przykład litowce, czyli metale pierwszej grupy układu okresowego, mają jeden elektron walencyjny, a berylowce (druga grupa) – dwa. Na zewnętrznych powłokach atomów innych metali liczba elektronów nie przekracza czterech. W takiej sytuacji najdogodniejszym sposobem osiągnięcia konfiguracji gazu szlachetnego jest pozbycie się elektronów z zewnętrznej powłoki. Dlatego metale wchodzące w związki chemiczne tworzą najczęściej **kationy** (Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} itp.) i nigdy nie występują w postaci prostych anionów.



▲ Przedmioty wykonane z różnych metali

Wiązanie metaliczne

Badania struktury metali wykazały, że mają one budowę krystaliczną i dzięki niej wykazują dobre przewodnictwo cieplne. Sieć krystaliczna jest utworzona przez dodatnio naładowane **rdzenie atomowe**, czyli atomy pozbawione elektronów walencyjnych. Elektrony walencyjne pochodzące od wszystkich atomów stanowią **wspólną chmurę ujemnego ładunku**, obejmującą cały kawałek metalu. Przeciwdziała ona odpychaniu dodatnich rdzeni atomowych i wiąże je siłami elektrostatycznymi. Wiążące działanie chmury elektronowej w metalu nie zależy od tego, jaki kształt przybiera sieć krystaliczna. Dlatego właśnie metale są **kowalne i ciągliwe**. W polu elektrycznym wspólna chmura elektronowa może przemieszczać się dość swobodnie. Ta właściwość metali jest przyczyną ich **dobrego przewodnictwa elektrycznego**.

Wiązanie metaliczne polega na elektrostatycznym oddziaływaniu wspólnej chmury elektronów walencyjnych z dodatnimi rdzeniami atomowymi tworzącymi sieć krystaliczną.

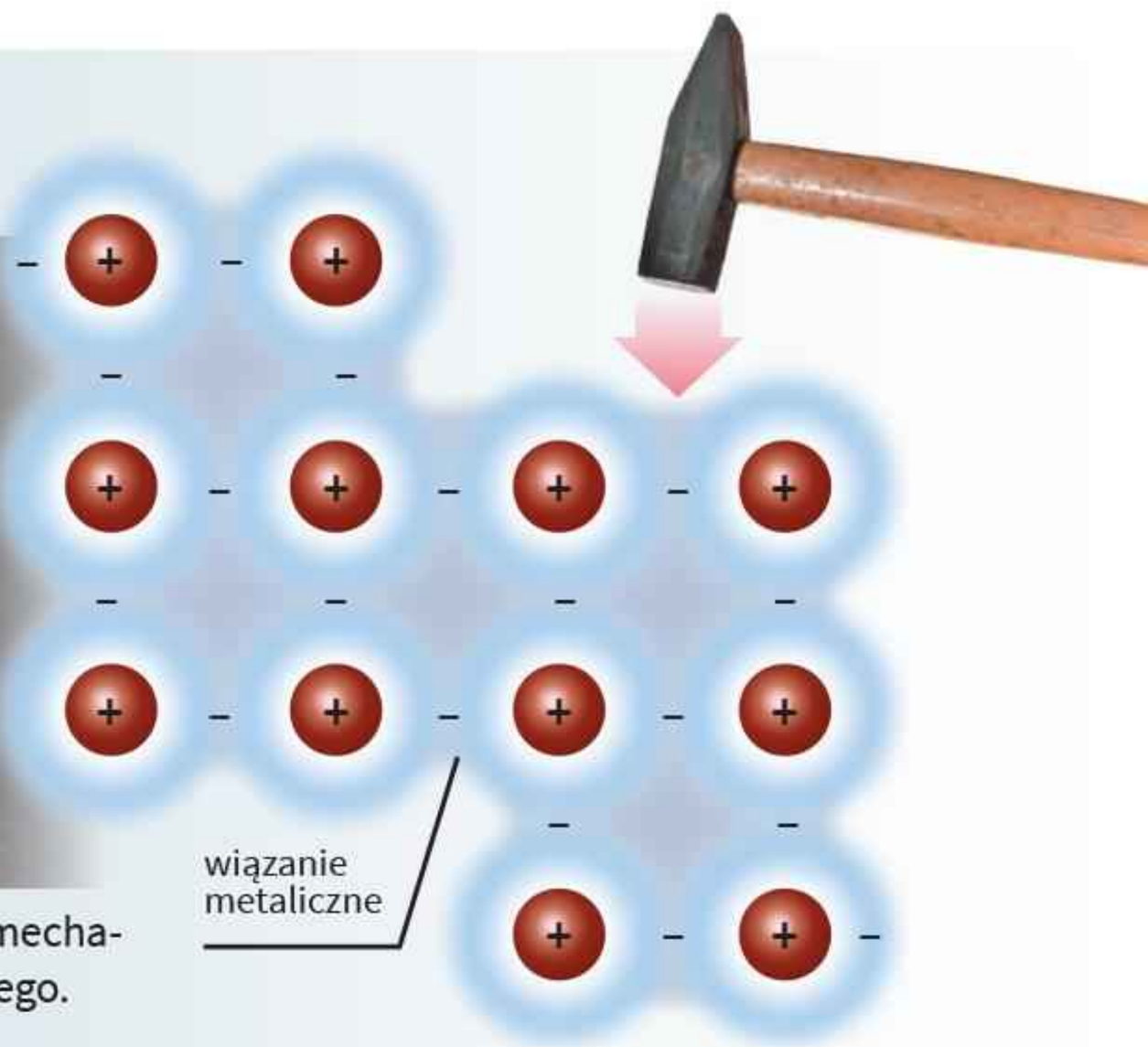
Wiązanie metaliczne jest tym silniejsze, im wyższy jest ładunek rdzenia i im większa gęstość chmury elektronowej w metalu. Na przykład metale pierwszej grupy układu okresowego są stosunkowo miękkie oraz mają niskie wartości temperatury topnienia, gdyż ich atomy uwspólniają tylko po jednym elektronie i tworzą jednododatnie rdzenie atomowe.



▲ Sód jest tak miękki, że można go kroić nożem

Kowalność metali





Metale są kowalne, ponieważ działanie na nie siłą mechaniczną nie powoduje zerwania wiązania metalicznego.

Stopy metali

Wiązanie metaliczne tworzy się nie tylko między atomami tego samego pierwiastka, ale może łączyć atomy różnych metali, więc występuje również w stopach. W procesie otrzymywania stopu w sieć krystaliczną jednego metalu wbudowują się rdzenie atomowe pochodzące od drugiego metalu, natomiast wszystkie elektrony walencyjne tworzą wspólną chmurę. Ponieważ ta chmura ujemnego ładunku może być tworzona przez dowolną liczbę elektronów, stopy metali nie są na ogół połączeniami stechiometrycznymi, czyli nie mają charakteru związków chemicznych. Z tego względu są one mniej interesujące dla chemika, ale znajdują coraz liczniejsze zastosowania w różnych dziedzinach życia. Dzięki możliwości swobodnego doboru proporcji składników udaje się otrzymywać stopy o zróżnicowanych i czasem bardzo cennych właściwościach.

Zróżnicowane właściwości niemetali

Niemetale są zgrupowane w układzie okresowym w prawym górnym rogu, a ich atomy mają na zewnętrznej powłoce co najmniej trzy elektrony. W takiej sytuacji dążenie do uzyskania konfiguracji gazu szlachetnego jest realizowane przez przyłączanie brakujących elektronów. Oznacza to, że niemetale – w przeciwieństwie do metali – mogą tworzyć proste **aniony**, takie jak S^{2-} Cl^{-}, I^{-}. Właściwości fizyczne pierwiastków niemetalicznych są znacznie bardziej zróżnicowane niż właściwości metali. Na przykład w temperaturze pokojowej (25 °C) i pod ciśnieniem 1 atmosfery azot, tlen, fluor i chlor są gazami, brom jest lotną cieczą, a jod, siarka i fosfor – ciałami stałymi o zróżnicowanej strukturze i cechach fizycznych. Struktura i cechy tych pierwiastków zależą m.in. od wielkości cząsteczek. Gazy szlachetne występują w postaci pojedynczych atomów, a atomy pozostałych pierwiastków łączą się w cząsteczki, np. dwu-, cztero-, ośmio- i wieloatomowe.

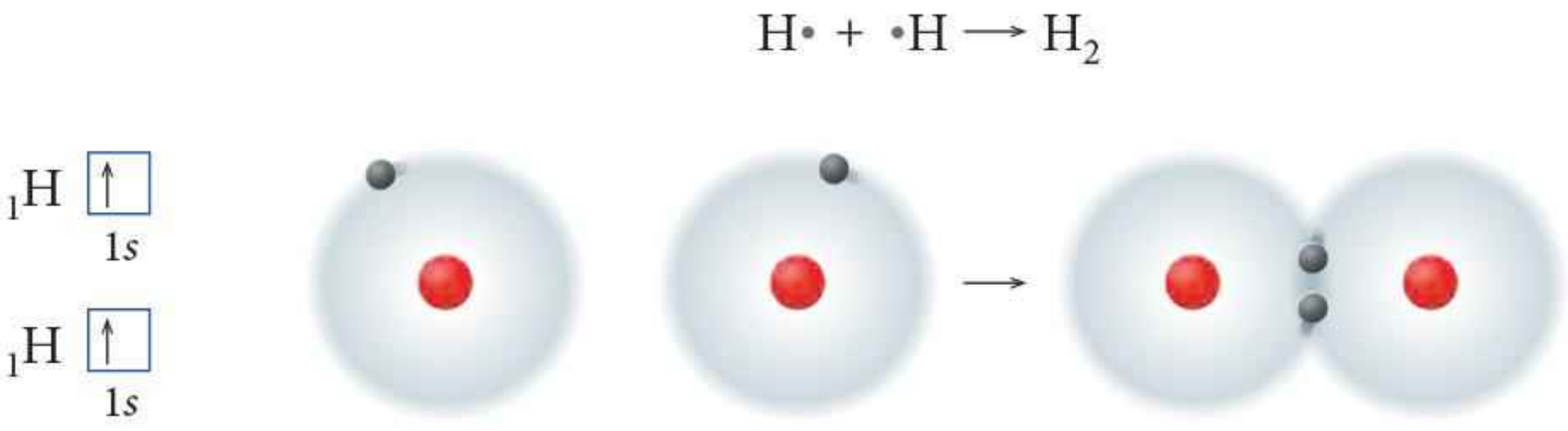


▲ Niemetale

Wiązanie kowalencyjne

Wodór jest pierwiastkiem, któremu brakuje tylko jednego elektronu w atomie do uzyskania konfiguracji najbliższego gazu szlachetnego, czyli helu. Jeżeli nie ma możliwości „zdobycia" tego elektronu w reakcji z innymi pierwiastkami, atom wodoru łączy się z drugim w cząsteczkę dwuatomową. Ich elektrony stają się przy tym wspólne. Para wspólnych elektronów to tzw. **para wiążąca**, a powstałe wiązanie nazywa się **kowalencyjnym** lub atomowym.

Wiązanie kowalencyjne polega na tym, że dwa atomy tworzą wspólną parę elektronów o przeciwnie skierowanych spinach, co powoduje wzrost gęstości elektronowej w obszarze miedzyjądrowym i przyciąganie atomów.



▲ Atomy wodoru łączą się wiązaniem kowalencyjnym i tworzą cząsteczkę H_2

Graficznie wiązanie kowalencyjne zaznacza się jako kreskę łączącą atomy. Kreska ta oznacza parę, czyli dwa elektrony. Bardziej obrazowo można to wiązanie przedstawić za pomocą **wzoru elektronowego kropkowego**, w którym elektrony pochodzące od jednego atomu oznacza się kropkami, a od drugiego – krzyżykami.

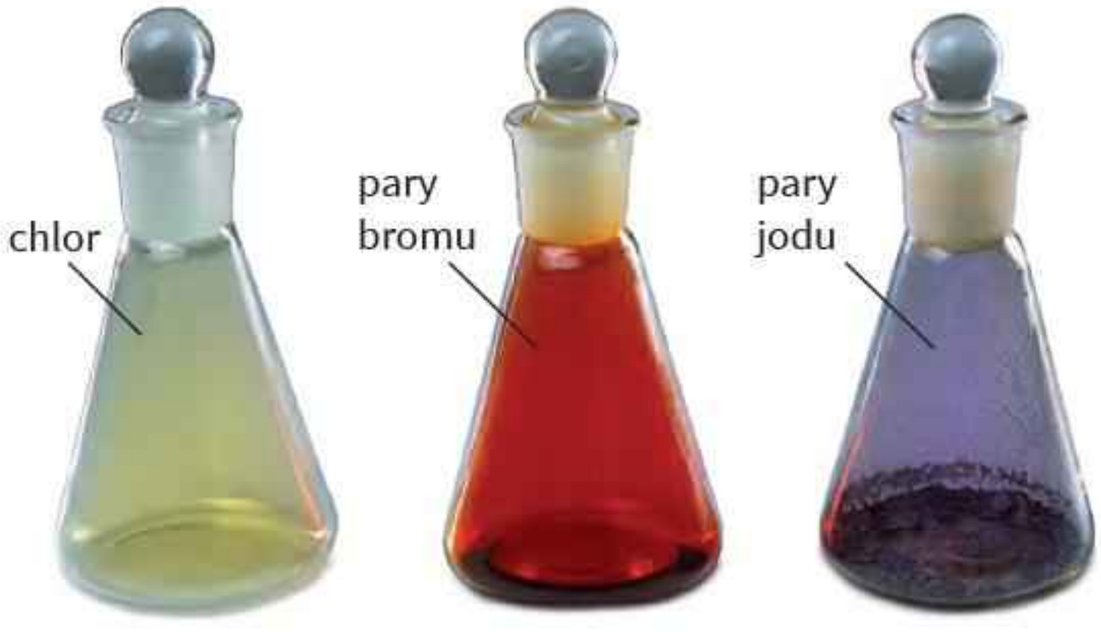
H–H	H⁘H
wzór kreskowy	wzór kropkowy

W rzeczywistości elektrony są identyczne, nierozróżnialne i wszystkie poruszają się w całym obszarze obejmującym oba jądra, ale takie przedstawienie wiązania wskazuje, że zostało ono utworzone przez dwa elektrony pochodzące od różnych atomów.

Pierwiastki, które tworzą cząsteczki dwuatomowe

Fluorowce są pierwiastkami 17. grupy układu okresowego, co oznacza, że ich atomy mają po 7 elektronów na zewnętrznej powłoce. Ponieważ brakuje im tylko po jednym elektronie do uzyskania konfiguracji najbliższych gazów szlachetnych, podobnie jak wodór **tworzą cząsteczki dwuatomowe, w których atomy są połączone jedną wspólną parą elektronową**. We wzorach cząsteczek fluorowców zaznacza się również obecność wolnych par elektronowych, których każdy atom ma trzy – są to wówczas **wzory elektronowe kreskowe**:





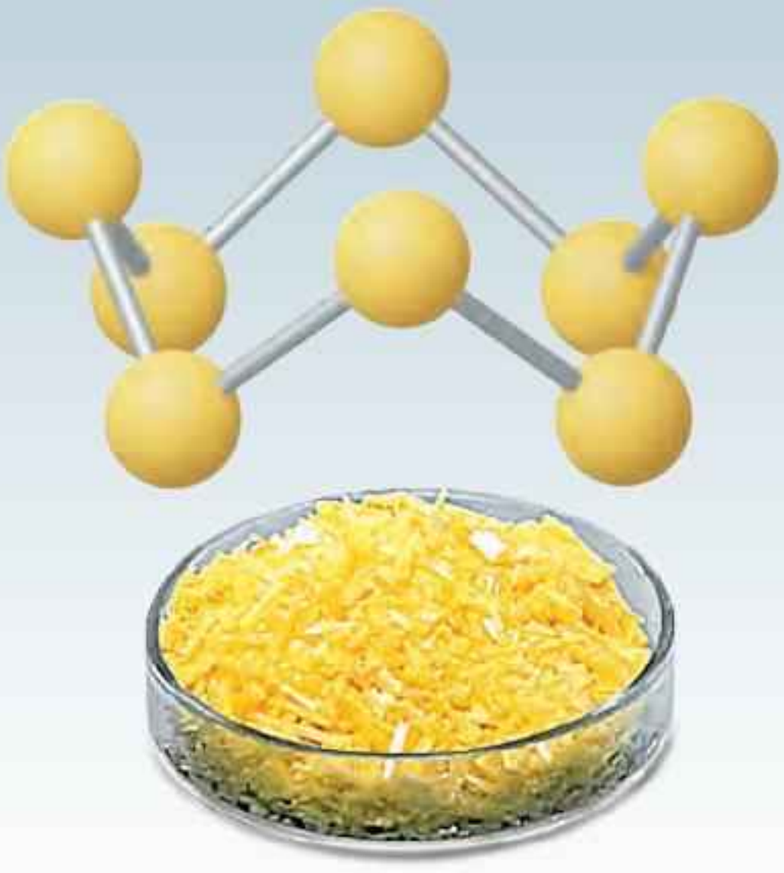
◀ Występowanie pierwiastków w postaci cząsteczek dwuatomowych wpływa na ich właściwości fizyczne: **wodór**, **fluor** i **chlor** są w normalnych (i pokojowych) warunkach gazami, **brom** jest łatwo parującą cieczą, a **jod** łatwo sublimującym ciałem stałym, czyli wszystkie „chętnie" występują w stanie gazowym

W innych grupach układu okresowego też można znaleźć pierwiastki, których atomy tworzą tak małe cząsteczki. Atom **tlenu**, należącego do 16. grupy, ma na zewnętrznej powłoce sześć elektronów, więc żeby uzyskać oktet, musi przyjąć dwa elektrony. Dwa atomy tlenu łączą się wiązaniem podwójnym w cząsteczkę O_2 i dlatego ten pierwiastek w normalnych warunkach jest gazem. W takim samym stanie skupienia występuje **azot**, należący do 15. grupy. Atomy pierwiastków tej grupy mają po 5 elektronów walencyjnych, więc do uzyskania oktetu brakuje im trzech elektronów. Dwa atomy azotu łączą się za pomocą trzech wspólnych par elektronowych w cząsteczkę N_2. Obecność potrójnego wiązania w cząsteczce sprawia, że wolny azot bardzo trudno wchodzi w reakcje chemiczne, czyli jest pierwiastkiem mało aktywnym.

Pierwiastki, które tworzą cząsteczki kilkuatomowe

Atomy pierwiastków należących do 15. i 16. grupy mogą uzyskać oktet w wyniku utworzenia dwóch lub trzech wiązań z innymi atomami tego samego pierwiastka, co pozwala zbudować większą cząsteczkę. Tak łączą się ze sobą atomy **siarki** i **fosforu**.

Siarka i fosfor



Siarka tworzy cząsteczki S_8, z których zbudowane są kryształy tego pierwiastka.



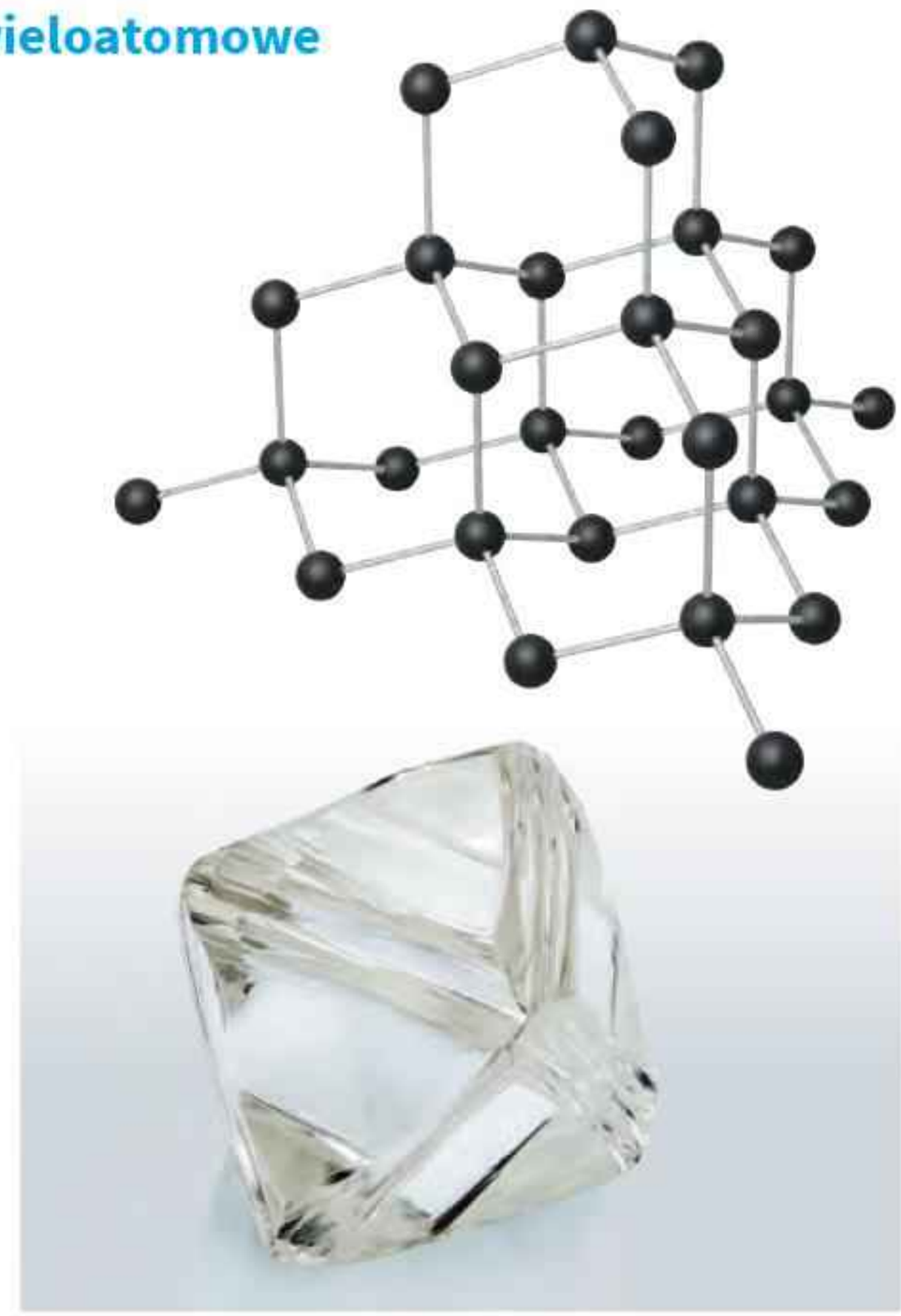
Fosfor biały, zbudowany z cząsteczek P_4, jest miękkim ciałem stałym.

Każdy atom siarki tworzy dwa pojedyncze wiązania z dwoma innymi atomami siarki i tak powstają powyginane pierścienie ośmioczłonowe, czyli cząsteczki S_8. Tendencja siarki do tworzenia dość dużych cząsteczek powoduje, że nie jest ona lotna, ale występuje jako ciało stałe o budowie krystalicznej. Jest to **kryształ molekularny**. Temperatura topnienia siarki jest jednak stosunkowo niska (poniżej 120 °C).

Również atom fosforu uzupełnia swoje elektrony walencyjne przez połączenie z trzema innymi atomami fosforu i w ten sposób powstają czteroatomowe cząsteczki P_4. Taką strukturę ma fosfor biały. W normalnych warunkach, podobnie jak siarka, jest on ciałem stałym o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia. Brak potrójnych wiązań między atomami fosforu sprawia, że jest on bardziej aktywny niż azot i musi być przechowywany pod wodą, gdyż na powietrzu łatwo się utlenia.

Pierwiastki, które tworzą cząsteczki wieloatomowe

Wpływ wiązań między atomami na właściwości pierwiastka jest też widoczny na przykładzie **węgla**, który należy do 14. grupy układu okresowego i ma cztery elektrony walencyjne. Pierwiastek ten w swojej najszlachetniejszej postaci występuje jako **diament**, w którym każdy atom jest powiązany pojedynczymi wiązaniami z czterema otaczającymi go atomami. W ten sposób tworzy się wielka makrocząsteczka nazywana **kryształem kowalencyjnym**. Rozkruszenie lub stopienie diamentu wymaga dużego nakładu energii, niezbędnej do zerwania ogromnej liczby wiązań – stąd jego wyjątkowo duża twardość oraz wysoka temperatura topnienia (ok. 3500 °C).



▲ Kryształ diamentu jest jedną wielką makrocząsteczką

Podobną strukturę mają inne pierwiastki 14. grupy układu – krzem i german.

Na podstawie powyższych przykładów można stwierdzić, że sposób łączenia się atomów i wielkość tworzonych cząsteczek mają decydujący wpływ na właściwości pierwiastków.

W zapisie równań reakcji z udziałem pierwiastków nie uwzględnia się jednak istniejących w ich strukturze cząsteczek. Wyjątek stanowią pierwiastki gazowe, występujące w cząsteczkach dwuatomowych, np. H_2, Cl_2, N_2. Kiedy biorą one udział w reakcji, uwzględnia się to w bilansowaniu równań:

$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO$$

WARTO WIEDZIEĆ

Amerykański fizyko-chemik Gilbert N. Lewis [dżilbert en luis] jako pierwszy opisał sposób tworzenia wiązania kowalencyjnego w pracy *Atom i cząsteczka*, opublikowanej w 1916 r. Od jego nazwiska wzory elektronowe cząsteczek nazywa się **wzorami Lewisa**. Teoria Lewisa nie tłumaczy jednak, na czym polega to uwspólnianie elektronów. Wyjaśnienie mechanizmu tworzenia wiązań chemicznych było możliwe dzięki zastosowaniu metod mechaniki kwantowej, która powstała dopiero w 1925 r. Obecnie wiadomo, że powstaniu wiązania chemicznego odpowiada wzrost gęstości elektronowej w obszarze między jądrami (kosztem gęstości elektronowej w pobliżu jąder). Przyczyną powstania wiązania jest obniżenie energii w wyniku takiej zmiany rozkładu gęstości elektronowej.



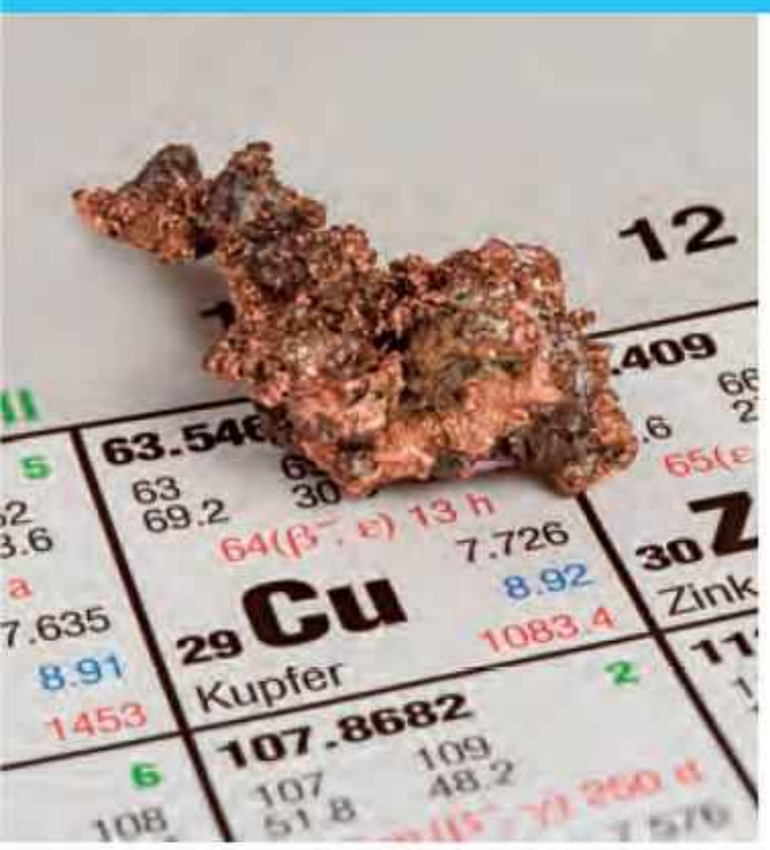
▲ Gilbert Newton Lewis, 1875–1946

PODSUMOWANIE

- **Wiązanie metaliczne** polega na uwspólnieniu elektronów walencyjnych pochodzących od wszystkich atomów. Wspólna chmura elektronowa wiąże kationy metalu (zwane rdzeniami atomowymi), z których zbudowana jest sieć krystaliczna.
- **Właściwości metali**, takie jak stan skupienia, kowalność, dobre przewodnictwo ciepła i elektryczności, wynikają z charakteru wiązania metalicznego.
- **Wiązanie kowalencyjne** powstaje między dwoma atomami niemetalu, z których każdy ma na powłoce walencyjnej pojedynczy (niesparowany) elektron. Z tych elektronów tworzy się para wiążąca, należąca jednocześnie do obu atomów. Atom, który ma na powłoce walencyjnej więcej niesparowanych elektronów, może tworzyć kilka wiązań kowalencyjnych.
- **Wodór, tlen, azot, fluor i chlor** tworzą cząsteczki dwuatomowe i w warunkach normalnych są gazami.
- **Kryształy molekularne** są tworzone przez pierwiastki, które łączą się w cząsteczki kilkuatomowe (jak siarka lub fosfor). Ich temperatury topnienia są niezbyt wysokie.
- **Kryształ kowalencyjny** charakteryzuje się dużą twardością i wysoką temperaturą topnienia. Taką strukturę ma diament, w którym każdy atom jest połączony wiązaniami kowalencyjnymi z czterema otaczającymi go atomami.

PYTANIA I ZADANIA

1. Weź pod uwagę strukturę elektronową glinu oraz sodu i oceń, który z tych pierwiastków tworzy silniejsze wiązanie metaliczne. Potwierdź swoje przypuszczenia – wyszukaj w dostępnych źródłach informacje o właściwościach fizycznych tych metali.
2. Narysuj w zeszycie wzory elektronowe cząsteczek: H_2, I_2 i N_2. Opisz krótko sposób powstawania wiązania kowalencyjnego.
3. Podaj przyczynę różnic twardości oraz temperatury topnienia diamentu i siarki.



15. Wiązania w związkach chemicznych. Elektroujemność

- Elektroujemność
- Zmiany elektroujemności w okresach i w grupach
- Określanie rodzaju wiązania w związku chemicznym

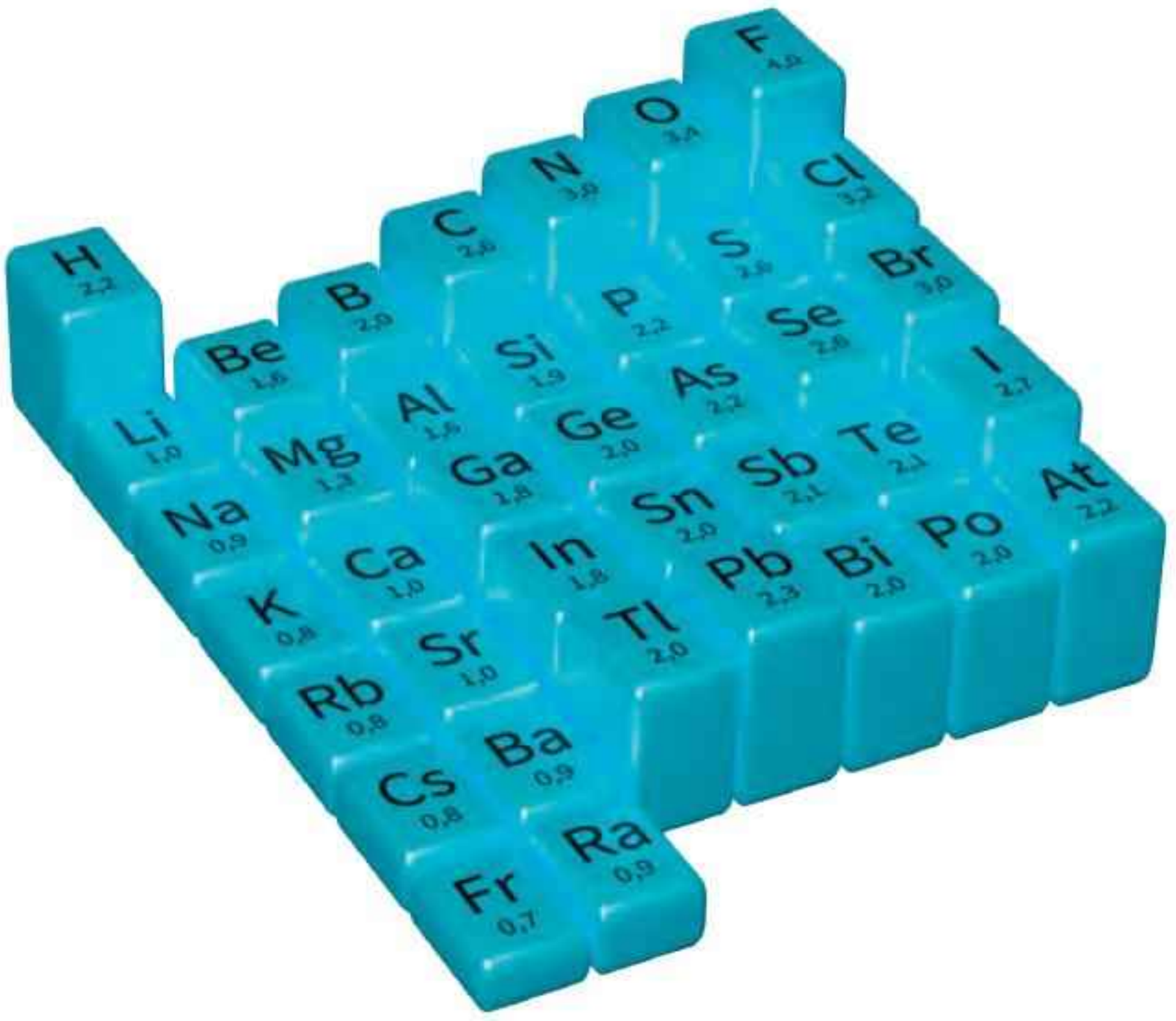
➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o wiązaniach kowalencyjnych.

Elektroujemność

Czasem w uproszczeniu przyjmuje się, że wiązania jonowe powstają wtedy, gdy metale łączą się z niemetalami, a wiązania kowalencyjne, gdy reagują ze sobą dwa niemetale. Na przykład chlorek sodu (NaCl) jest substancją jonową, a w cząsteczkach tlenku węgla(II) (CO) występują wiązania kowalencyjne. Taki podział nie zawsze jednak się sprawdza, ponieważ wiele związków metali z niemetalami nie ma cech typowych dla substancji jonowych. Rodzaj wiązania można bardziej poprawnie określić, jeżeli skorzysta się z pojęcia elektroujemności.

Elektroujemność charakteryzuje zdolność atomu danego pierwiastka do przyłączania (lub przyciągania) elektronów.

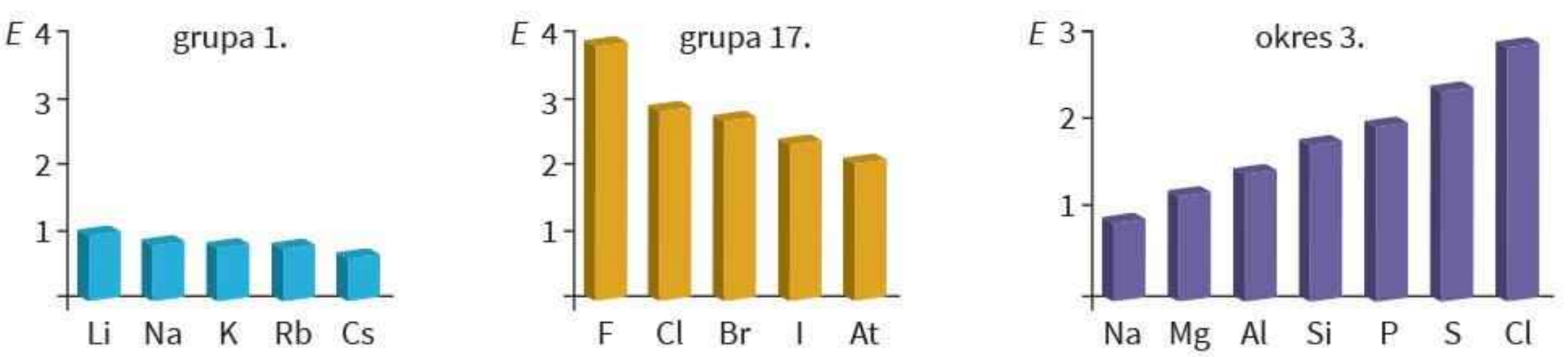
Istnieje kilka skal elektroujemności, ale najczęściej stosuje się **skalę Paulinga**. Zgodnie z nią dla fluoru jako najaktywniejszego niemetalu elektroujemność ma najwyższą wartość, równą 4,0, a dla fransu jako najaktywniejszego metalu ma najniższą wartość, równą 0,7. Wyższa elektroujemność oznacza większą zdolność atomów pierwiastka do przyciągania elektronów. Zdolność ta ujawnia się podczas tworzenia wiązań z atomami innych pierwiastków.



▲ Elektroujemność pierwiastków grup głównych według skali Paulinga

Zmiany elektroujemności w okresach i w grupach

W blokach *s* i *p* elektroujemność zmienia się w sposób dość regularny. W ramach każdej grupy w kolejnych okresach przybywa następna powłoka elektronowa, wzrasta więc promień atomu i jądro coraz słabiej przyciąga elektrony zewnętrznej powłoki.
Wskutek tego **ze wzrostem numeru okresu elektroujemność maleje**. Pierwiastki należące do tego samego okresu mają taką samą liczbę powłok, ale kiedy wzrasta numer grupy, zwiększa się dodatni ładunek jądra. Powoduje to silniejsze przyciąganie otaczających je elektronów, więc **promień atomu maleje, a elektroujemność wzrasta**.



▲ W ramach danej grupy elektroujemność (*E*) maleje ze wzrostem numeru okresu, a w ramach danego okresu – rośnie ze wzrostem numeru grupy

Określanie rodzaju wiązania w związku chemicznym

Różnica elektroujemności łączących się pierwiastków może stanowić kryterium rodzaju wiązania w utworzonym związku chemicznym. Przyjęto, że **jeżeli różnica ta jest większa od 1,7, wiązanie ma charakter jonowy**. Pierwiastek o wyższej elektroujemności występuje w postaci anionów, a pierwiastek o niższej elektroujemności tworzy kationy.
W związkach chemicznych utworzonych z pierwiastków, których różnica elektroujemności jest mniejsza od 1,7, wiązanie ma charakter kowalencyjny, ale rozkład ładunku ujemnego w obszarze międzyjądrowym nie jest symetryczny – jest bardziej prawdopodobne, że elektrony znajdują się bliżej atomu pierwiastka o wyższej elektroujemności. W uproszczeniu można powiedzieć, że wspólna para elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu pierwiastka o wyższej elektroujemności. Jest to **wiązanie kowalencyjne spolaryzowane.** Występuje ono np. w cząsteczce chlorowodoru, gdzie wiążąca para elektronowa znajduje się bliżej atomu chloru, gdyż jego elektroujemność jest o 1 wyższa od elektroujemności wodoru. Im mniejsza jest różnica elektroujemności, tym słabsza polaryzacja wiązania, więc kiedy różnica jest mniejsza niż 0,4, wiązanie można traktować jako czyste kowalencyjne.

Tabela 15.1. Zależność rodzaju wiązania od różnicy elektroujemności łączących się pierwiastków

Różnica elektroujemności ΔE pierwiastków w związku chemicznym		
$\Delta E < 0{,}4$	$0{,}4 \leqslant \Delta E \leqslant 1{,}7$	$\Delta E > 1{,}7$
wiązanie kowalencyjne	wiązanie kowalencyjne spolaryzowane	wiązanie jonowe

Zależność rodzaju wiązania od różnicy elektroujemności można zilustrować przykładem soli glinu: **fluorku i chlorku**. Niektóre ich właściwości są przedstawione w poniższej tabeli.

Tabela 15.2. Porównanie właściwości fizycznych fluorku glinu i chlorku glinu

Związek glinu	Różnica elektroujemności	Temperatura topnienia, °C	Przewodnictwo stopionych soli
fluorek glinu (AlF_3)	2,4	1290	bardzo dobre
chlorek glinu ($AlCl_3$)	1,6	192,6	słabe

Glin ma elektroujemność 1,6, fluor 4,0, a chlor 3,2, czyli różnica elektroujemności atomów tworzących wiązanie Al–F wynosi 2,6, a atomów tworzących wiązanie Al–Cl tylko 1,6. Można z tego wywnioskować, że AlF_3 ma charakter jonowy, a $AlCl_3$ – kowalencyjny. Potwierdzają to wartości temperatury topnienia tych dwóch związków, które bardzo się różnią. Fluorek glinu topi się w temperaturze powyżej 1000 °C, a chlorek glinu – poniżej 200 °C. Ponadto stopiony fluorek glinu bardzo dobrze przewodzi prąd elektryczny, a stopiony chlorek glinu – słabo.

Innym przykładem wpływu różnicy elektroujemności na rodzaj wiązania może być zestawienie właściwości związków: **żelaza z chlorem i żelaza z tlenem**. Produkt spalania żelaza w chlorze jest bardziej lotny (wydziela się brunatny dym) niż produkt spalania żelaza w tlenie. Różnica elektroujemności między żelazem a chlorem wynosi 1,4, a między żelazem a tlenem 1,6 – dlatego wiązanie w chlorku żelaza(II) ma bardziej kowalencyjny charakter niż wiązanie w tlenku żelaza(II).

Wpływ różnicy elektroujemności na rodzaj wiązania

Spalanie żelaza w tlenie



$\Delta E = 1{,}6$

Spalanie żelaza w chlorze



$\Delta E = 1{,}4$

Wiązanie w chlorku żelaza(III) ma bardziej kowalencyjny charakter niż wiązanie w tlenku żelaza(III).

Pojęcie elektroujemności jest bardzo użyteczne, ale należy zaznaczyć, że nie jest to wielkość ścisła, którą można dokładnie zmierzyć lub w jednoznaczny sposób wyznaczyć. Dlatego w źródłach literaturowych można spotkać nieco zróżnicowane wartości elektroujemności w skali Paulinga, np. dla glinu 1,6 i 1,5, dla tlenu 3,4 i 3,5. Ponadto wnioski, jakie można wyciągnąć z różnicy elektroujemności łączących się pierwiastków, dotyczą tylko ich najprostszych połączeń. Na przykład tlenki chromu i manganu zgodnie z tym przewidywaniem są jonowe, ale dotyczy to tylko najniższych wartościowości tych metali: CrO i MnO. W tlenkach CrO_3 oraz Mn_2O_7 przeważa kowalencyjny charakter wiązań i są to tlenki kwasowe.

WARTO WIEDZIEĆ

Twórca skali elektroujemności, amerykański fizyk i chemik Linus Carl Pauling [lajnus karl poling], otrzymał w 1954 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii m.in. za badania wiązań chemicznych. Uczony stwierdził, że różnica elektroujemności pierwiastków A i B jest związana z różnicą między energią dysocjacji wiązania w cząsteczce AB a średnią energią dysocjacji wiązań A–A i B–B.
W 1962 r. Pauling został uhonorowany pokojową Nagrodą Nobla za swój wkład w kampanię przeciwko próbom z bronią jądrową, prowadzonym przez największe światowe mocarstwa.



▲ Linus Carl Pauling 1901–1994

PODSUMOWANIE

- **Elektroujemność** charakteryzuje zdolność atomów pierwiastka do przyłączania lub przyciągania elektronów.
- W blokach *s* i *p* dla pierwiastków tej samej grupy **elektroujemność maleje ze wzrostem numeru okresu**, a dla pierwiastków tego samego okresu **rośnie ze wzrostem numeru grupy**.
- **Różnica elektroujemności** może stanowić przybliżone kryterium rodzaju wiązania chemicznego.
- **Wiązanie jonowe** tworzą pierwiastki, których elektroujemność różni się o ponad 1,7.
- **Wiązanie kowalencyjne** występuje przy różnicy elektroujemności mniejszej od 0,4.
- **Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane** powstaje wtedy, gdy różnica elektroujemności łączących się pierwiastków jest zawarta w przedziale 0,4–1,7.

PYTANIA I ZADANIA

1. Odczytaj w układzie okresowym wartości elektroujemności berylu oraz magnezu i wyjaśnij, co jest przyczyną różnicy tych wartości.
2. Odczytaj w układzie okresowym wartości elektroujemności litu oraz boru i wyjaśnij, co jest przyczyną różnicy tych wartości.
3. Wskaż wśród podanych wzory substancji jonowych: CCl_4, $BaCl_2$, $FeBr_2$, CaO, CuS, MgF_2.



16. Wiązanie jonowe

- Powstawanie wiązania jonowego
- Właściwości substancji jonowych

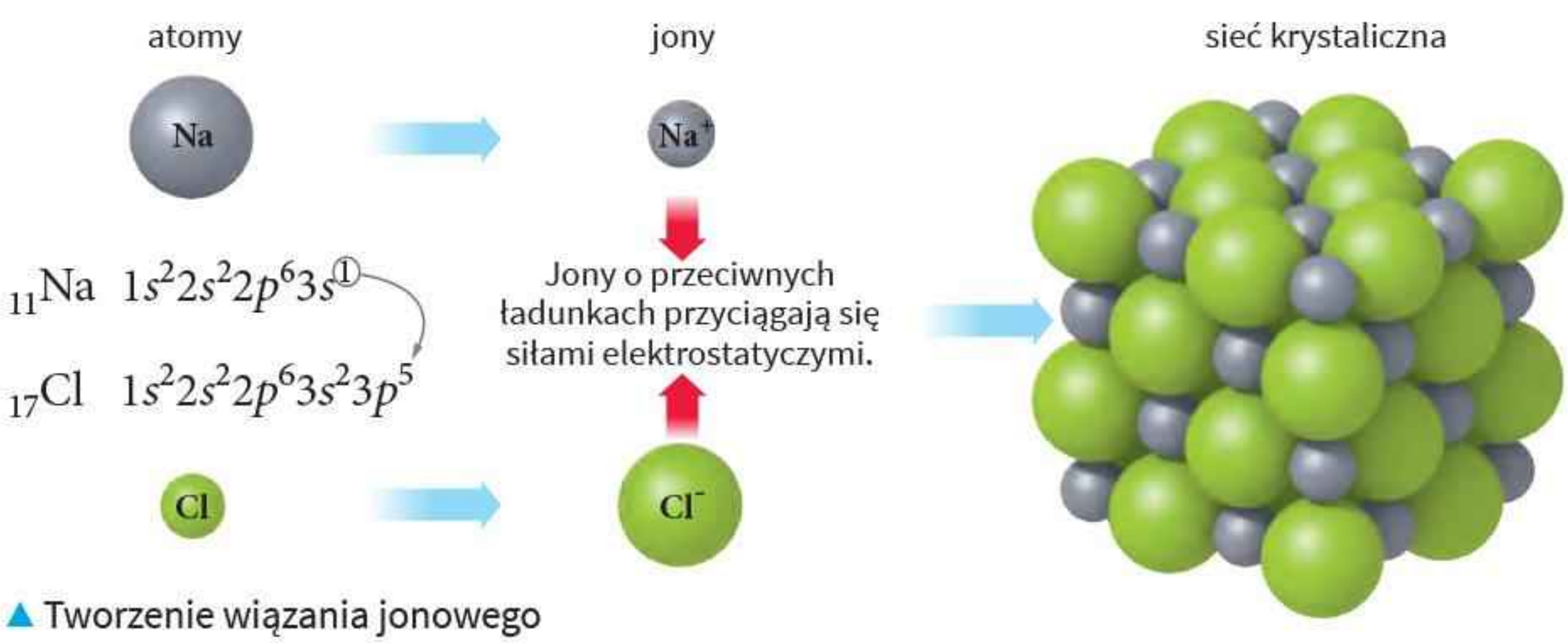
➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o wiązaniach jonowych.

Powstawanie wiązania jonowego

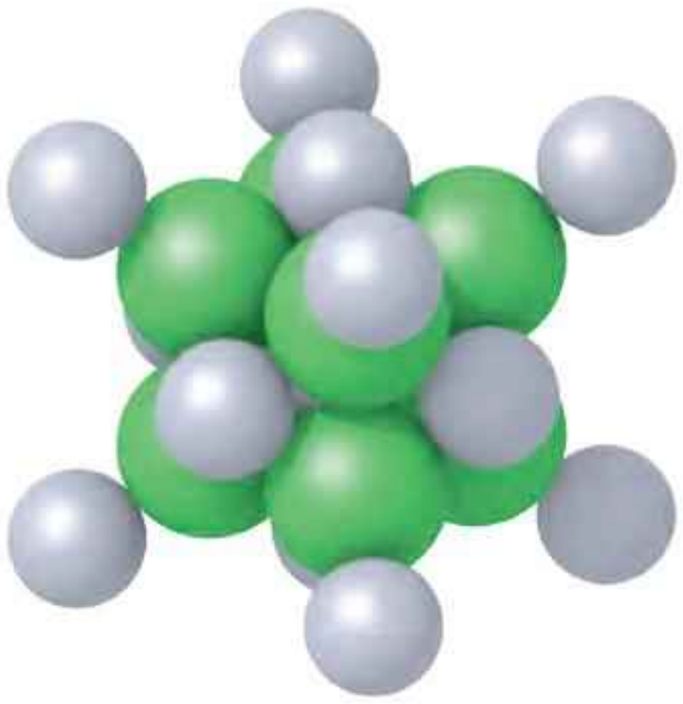
Z uwagi na to, że wiązanie jonowe tworzy się między atomami pierwiastków różniących się elektroujemnością o ponad 1,7, połączenia dwóch niemetali nigdy nie mają charakteru jonowego. Co więcej, w wielu związkach metali z niemetalami występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane – tylko dwa niemetale o najwyższej elektroujemności, czyli fluor (4,0) i tlen (3,5), tworzą z większością metali związki jonowe: fluorki i tlenki. Chlor tworzy wiązania jonowe z metalami, których elektroujemność jest odpowiednio niska, np. z sodem. **Atom sodu**, który ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, może osiągnąć konfigurację neonu ($1s^2 2s^2 2p^6$), jeżeli pozbędzie się elektronu z podpowłoki 3*s*. **Atom chloru** o konfiguracji $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ również może „upodobnić się" do atomu argonu, jeśli przyjmie jeden elektron na podpowłokę 3*p*. Wobec tego, jeśli atom sodu znajdzie się odpowiednio blisko atomu chloru, nastąpi przeskok elektronu z atomu metalu do atomu niemetalu. Obojętny atom, który traci elektron, staje się kationem, więc z atomu sodu powstanie **kation Na^+**. Z kolei atom chloru po przyjęciu elektronu stanie się **anionem Cl^-**.

$$Na^{\times} + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \longrightarrow Na^+ + {}^{\times}_{\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot^- \quad (Na^+Cl^-)$$

Wiązanie jonowe polega na elektrostatycznym przyciąganiu przeciwnie naładowanych jonów. Jony powstają najczęściej w wyniku przeniesienia elektronów z atomów metalu do atomów niemetalu.



▲ Tworzenie wiązania jonowego



▲ Sieć krystaliczna fluorku wapnia (CaF_2)

Oddziaływanie elektrostatyczne nie łączy dwóch jonów przeciwnego znaku w cząsteczkę, co mógłby sugerować wzór NaCl. Przyciąganie elektrostatyczne ma charakter przestrzenny i w powstającej soli każdy kation jest otoczony anionami, a każdy anion – kationami. W ten sposób tworzy się **sieć krystaliczna** o ściśle określonej strukturze, odległościach między jonami itp. Wzór NaCl wskazuje, że w sieci krystalicznej tej soli stosunek liczby anionów do kationów wynosi 1 : 1. Jeżeli związek jonowy ma wzór typu AB_2, tak jak np. CaF_2, to też nie oznacza, że kation jest połączony z dwoma anionami. Taka sól tworzy przestrzenną sieć krystaliczną, w której na jeden kation przypadają dwa aniony.



▲ Spalanie sodu w bromie

Spalanie sodu w bromie to przykład reakcji otrzymywania substancji jonowej. Na zdjęciu obok pokazany jest moment doświadczenia, w którym do kolby wypełnionej parami bromu włożono na łyżce do spalań mały kawałek sodu zapalony w płomieniu palnika. Sód gwałtownie spalał się w bromie i w kolbie gromadziła się biała, **krystaliczna substancja – bromek sodu**. Oznacza to, że w kolbie zaszła reakcja opisana równaniem:

$$2\ Na + Br_2 \longrightarrow 2\ NaBr$$

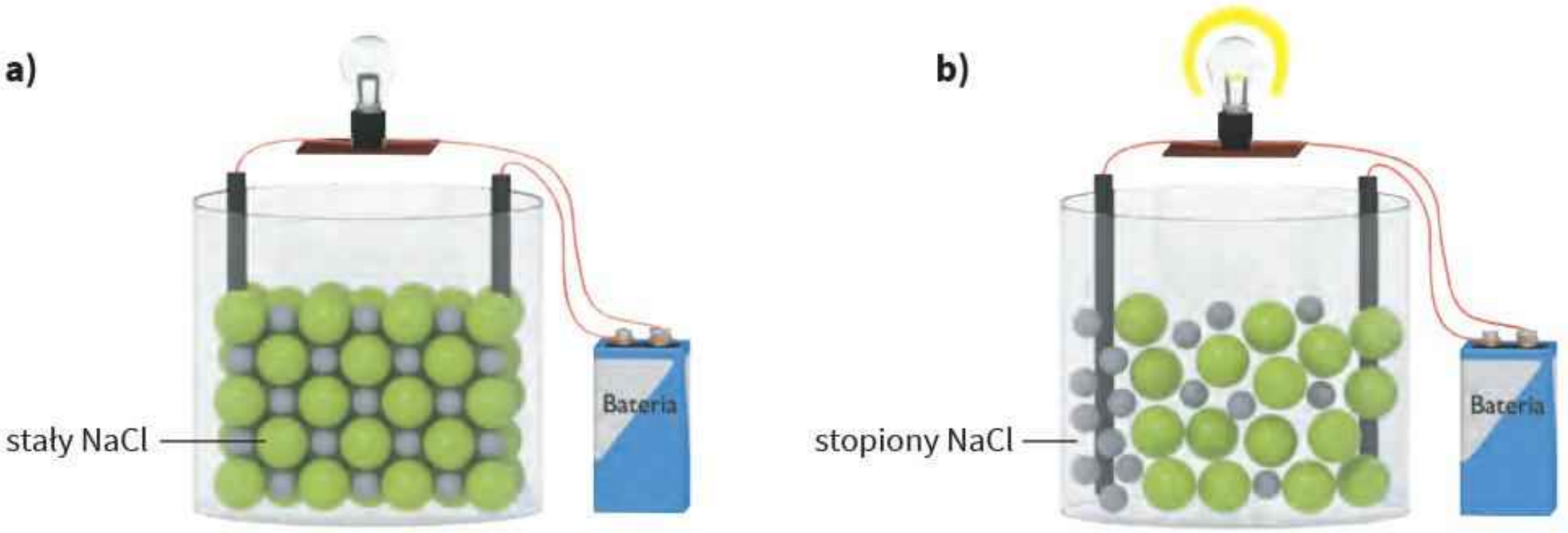
Atomy sodu oddały elektrony walencyjne i utworzyły kationy Na^+, a atomy bromu przyjęły po jednym elektronie na swoją powłokę walencyjną, w wyniku czego powstały aniony Br^-. Równanie tej reakcji można zapisać za pomocą wzorów elektronowych:

$$2\ Na^{\bullet} + |\underline{\underline{Br}} - \underline{\underline{Br}}| \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ |\underline{\underline{Br}}|^-$$

Właściwości substancji jonowych

Substancje jonowe są zwykle **krystalicznymi ciałami stałymi o wysokich wartościach temperatury topnienia**. Obie te cechy (stan skupienia i temperatura topnienia) są związane z występowaniem silnych, przestrzennych oddziaływań między kationami a anionami. W poprzednim rozdziale na przykładzie fluorku glinu i chlorku glinu pokazano, jak bardzo budowa jonowa wpływa na podwyższenie temperatury topnienia soli.

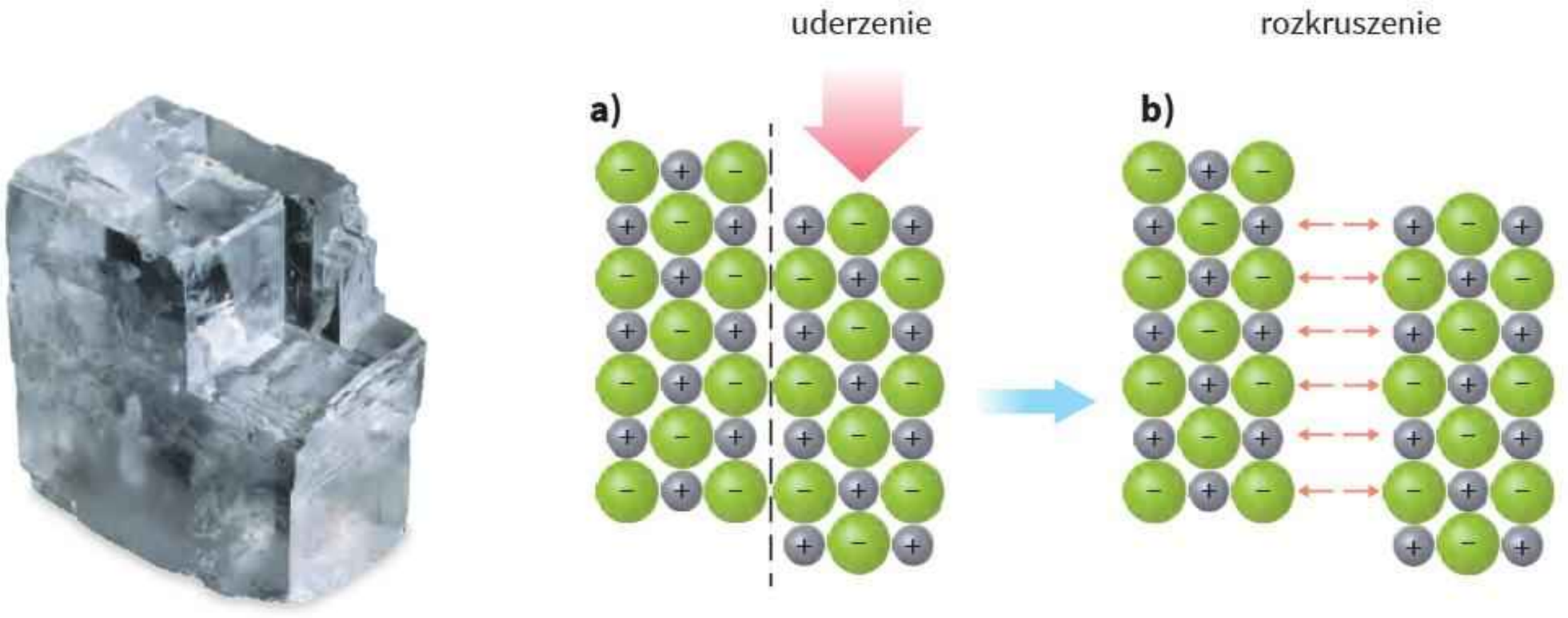
Interesujące może być porównanie związków jonowych (np. soli) z omówionymi w rozdziale 14. metalami, które też mają budowę krystaliczną. Do podobieństw można zaliczyć przeważnie stały stan skupienia oraz obecność kationów metalu w sieci krystalicznej. Różnic jest natomiast więcej i wynikają one głównie z obecności w metalach chmury elektronów zdolnych do swobodnego przemieszczania się. Dzięki swobodnym elektronom metale przewodzą prąd niezależnie od stanu skupienia i nie ulegają przy tym żadnym przemianom chemicznym. Tymczasem **kryształy jonowe w stanie stałym nie są przewodnikami, gdyż ich jony są „uwięzione" w sieci krystalicznej. Po stopieniu substancja jonowa przewodzi prąd, ale towarzyszą temu efekty chemiczne, czyli rozkład substancji i wydzielanie odpowiednich produktów na elektrodach.**



▲ Stały chlorek sodu nie przewodzi prądu (a). Po stopieniu soli (b) obserwujemy świecenie żarówki, co dowodzi, że stopiona sól zawiera swobodne jony. Na dodatniej elektrodzie (anodzie) wydziela się wolny, gazowy chlor, a na ujemnej elektrodzie (katodzie) – metaliczny sód

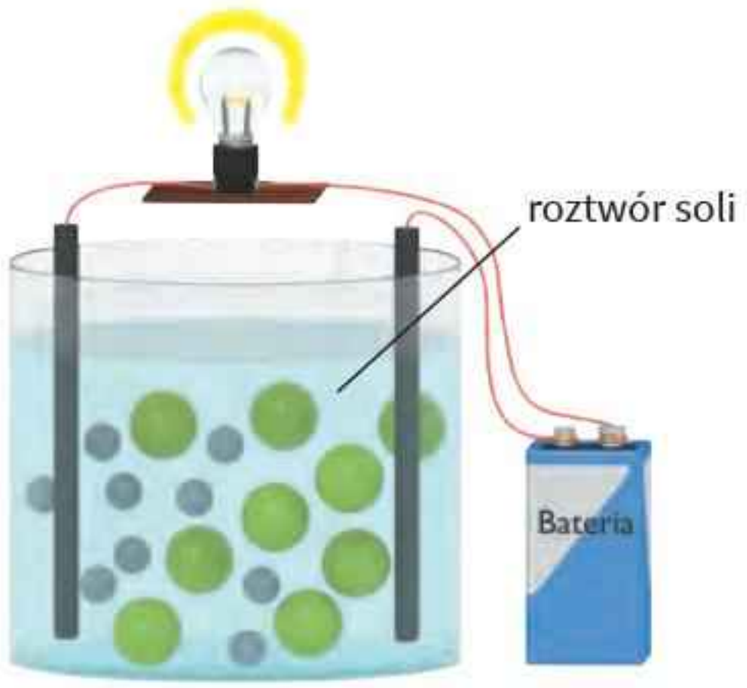
Substancje jonowe różnią się też od metali właściwościami mechanicznymi. Są one **kruche i nie dają się rozciągać ani formować tak jak metale**.

Na rysunku obok pokazano efekt działania siły mechanicznej (uderzenia) na kryształ jonowy. Przemieszczenie warstw sieci krystalicznej powoduje zbliżenie do siebie jonów jednego znaku. Pojawia się wtedy silne odpychanie i kryształ ulega rozkruszeniu.



▲ Pod wpływem uderzenia następuje przemieszczenie warstw jonów w sieci krystalicznej (a). Jony takich samych znaków, które w wyniku tego przemieszczenia znajdą się obok siebie, odpychają się i kryształ ulega rozkruszeniu (b)

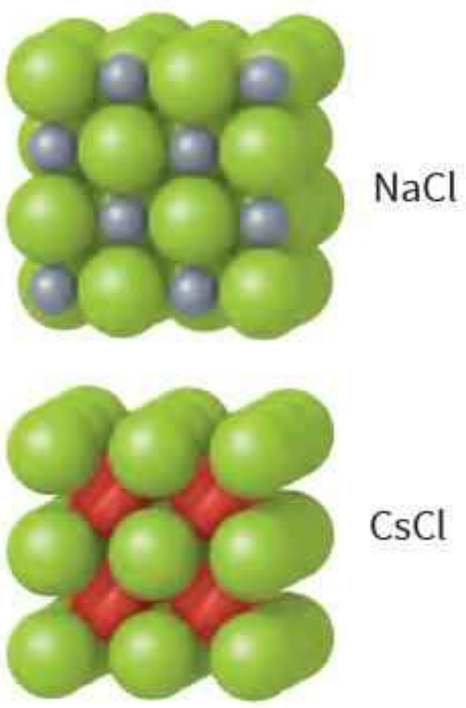
Do istotnych cech substancji jonowych można również zaliczyć ich **zdolność do rozpuszczania się w wodzie** (chociaż wiadomo, że wiele tlenków metali oraz soli nie ma tej cechy). Podczas rozpuszczania niszczona jest sieć krystaliczna soli i jony przechodzą do roztworu. Obecność jonów w roztworze powoduje, że w przeciwieństwie do czystej wody roztwór soli przewodzi prąd elektryczny.



▲ W roztworze substancji jonowej znajdują się swobodne jony

WARTO WIEDZIEĆ

Struktura jonowej sieci krystalicznej zależy nie tylko od stosunku liczby anionów do kationów, ale również od wielkości promieni tych jonów. Na przykład sole o analogicznym wzorze – chlorek sodu NaCl i chlorek cezu CsCl – tworzą różne sieci krystaliczne. W sieci NaCl każdy kation jest otoczony sześcioma anionami i każdy anion – sześcioma kationami, natomiast w sieci CsCl, gdzie różnica promieni jonów (Cs^+ i Cl^-) jest znacznie mniejsza, każdy kation jest otoczony ośmioma anionami i każdy anion – ośmioma kationami.



PODSUMOWANIE

- **Tworzenie wiązania jonowego** polega na przeskoku elektronu z atomu metalu do atomu niemetalu. W taki sposób powstają jony przeciwnego znaku (dodatni kation i ujemny anion), które przyciągają się siłami elektrostatycznymi.
- **Jony tworzą trwałą strukturę krystaliczną**, dlatego substancje jonowe są zwykle ciałami stałymi o wysokich wartościach temperatury topnienia.
- **Substancje jonowe** w stanie stałym nie są przewodnikami, a po stopieniu przewodzą prąd elektryczny, czemu towarzyszą reakcje chemiczne i wydzielanie się produktów na elektrodach.
- **Substancje jonowe** są kruche i nie dają się rozciągać ani formować. Wiele z nich rozpuszcza się w wodzie, a roztwór soli przewodzi prąd elektryczny.

PYTANIA I ZADANIA

1. Napisz w zeszycie wzory ośmiu substancji jonowych zawierających proste aniony. Skorzystaj z tablicy elektroujemności.
2. Wymień wspólne właściwości substancji jonowych.
3. Zaprojektuj doświadczenie, które pozwoli potwierdzić trzy właściwości chlorku sodu typowe dla substancji jonowych.



17. Wiązanie kowalencyjne w związkach chemicznych

- Polaryzacja wiązania kowalencyjnego
- Właściwości związków kowalencyjnych
- Skutki polaryzacji wiązań kowalencyjnych
- Stopień utlenienia pierwiastka

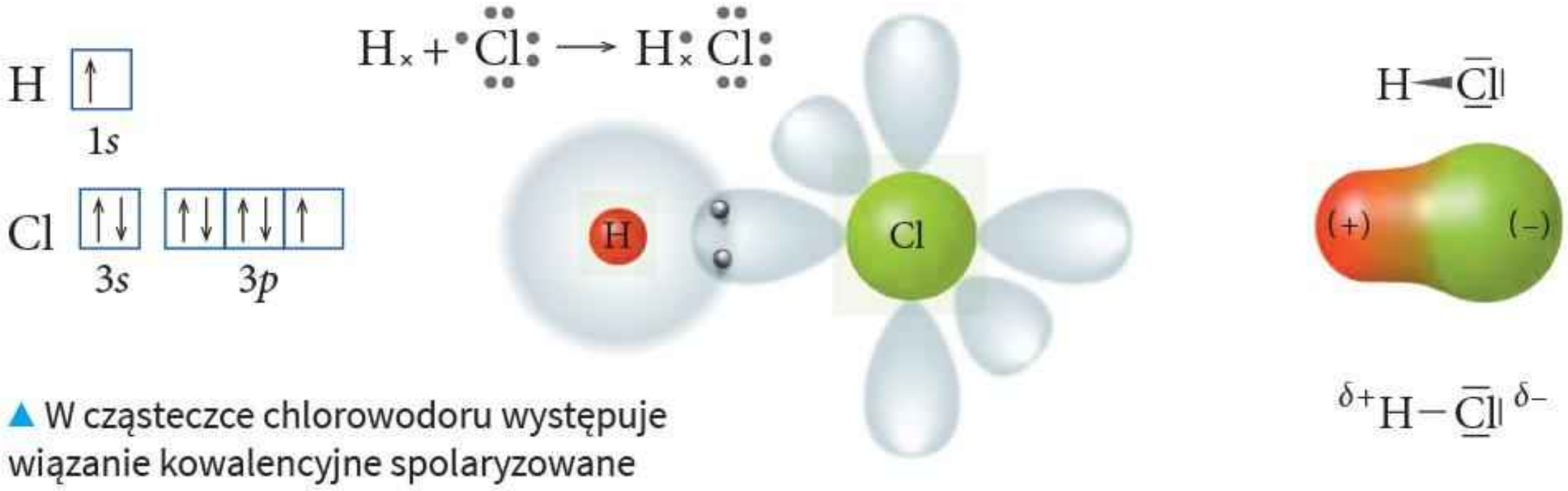
➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o wiązaniu kowalencyjnym i wartościowości pierwiastków.

Polaryzacja wiązania kowalencyjnego

Wiązanie kowalencyjne zostało omówione w rozdziale 14., w którym pokazano, że atomy pierwiastka uzyskują konfigurację gazów szlachetnych, gdy łączą się ze sobą. Para elektronowa wiążąca takie same atomy w jednakowym stopniu należy do nich obu i stanowi tzw. wiązanie „czyste" kowalencyjne. Takie wiązanie występuje również w cząsteczkach węglowodorów, np. między atomami węgla w etanie.

Natomiast w większości związków nieorganicznych wspólna para elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu pierwiastka o wyższej elektroujemności.

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane polega na przesunięciu wspólnej pary elektronowej w kierunku atomu pierwiastka o wyższej elektroujemności.



▲ W cząsteczce chlorowodoru występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

W cząsteczce chlorowodoru (HCl) wspólna para elektronowa „znajduje się" bliżej atomu chloru, gdyż jego elektroujemność wynosi 3,2, podczas gdy elektroujemność wodoru to 2,2. Gęstość chmury elektronowej w pobliżu atomu wodoru jest mniejsza, więc dodatni ładunek jego jądra zostaje częściowo odsłonięty, a wokół atomu chloru koncentruje się ładunek ujemny. W efekcie cząsteczka chlorowodoru jest po stronie atomu wodoru naładowana bardziej dodatnio, a po stronie atomu chloru – ujemnie. Taka cząsteczka jest **dipolem elektrycznym**. Zagęszczenie ładunków oznacza się symbolami $\delta+$ (delta plus) i $\delta-$ (delta minus) i nazywa **ładunkiem cząstkowym**.

Właściwości związków kowalencyjnych

Substancje, w których występują wiązania kowalencyjne, różnią się pod wieloma względami od substancji jonowych, a ponadto w przeciwieństwie do związków jonowych mają bardzo mało wspólnych cech. **Związki kowalencyjne w warunkach normalnych mogą być gazami, cieczami lub ciałami stałymi.** Wiele tych związków nie rozpuszcza się w wodzie, a te, które są rozpuszczalne, w roztworach wodnych występują zarówno w postaci niezdysocjowanych cząsteczek, jak i w postaci jonów, będących produktem rozpadu tych cząsteczek.

Właściwości fizyczne i chemiczne związków kowalencyjnych w dużej mierze zależą od geometrii (kształtu) cząsteczek i od stopnia polaryzacji wiązań. Ponadto właściwości chemiczne są zróżnicowane w zależności od krotności wiązań, które mogą być **pojedyncze, podwójne i potrójne**.

Skutki polaryzacji wiązań kowalencyjnych

Rozpuszczanie w wodzie substancji o silnie spolaryzowanych wiązaniach kowalencyjnych często prowadzi do ich rozpadu na jony, czyli **dysocjacji**. Przykładem może być chlorowodór (HCl). Związek ten jest gazem, więc nie ma cech substancji jonowej, co jest zrozumiałe, gdyż różnica elektroujemności między chlorem a wodorem wynosi 1. Cząsteczka chlorowodoru ma jednak charakter dipola i na tyle silnie oddziałuje z dipolami wody, że wiązanie H−Cl się rozpada. Wspólna para elektronowa pozostaje przy atomie chloru i w ten sposób tworzą się jony H^+ oraz Cl^-. Chlorowodór w roztworze wodnym (tzw. kwas solny) ma cechy mocnego kwasu, gdyż jest całkowicie zdysocjowany. Podobne właściwości ma bromowodór, ponieważ różnica elektroujemności bromu i wodoru wynosi 0,8. Na zdjęciu obok pokazany jest przebieg syntezy bromowodoru oraz efekt jego reakcji z wodą. Do kolby wypełnionej parami bromu została włożona rurka doprowadzająca wodór, który został zapalony. U wylotu kolby umieszczono zwilżony wodą papierek wskaźnikowy.



▲ Spalanie wodoru w bromie

Wodór spala się w bromie żółtawym płomieniem i powstaje gazowy bromowodór:

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\ HBr$$

Bromowodór rozpuszcza się w wodzie, którą nasączono papierek wskaźnikowy, i powstający roztwór powoduje zmianę zabarwienia wskaźnika. Dowodzi to obecności jonów H^+, czyli w roztworze przebiega dysocjacja bromowodoru, zgodnie z równaniem:

$$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$$

Nie wszystkie wiązania spolaryzowane ulegają tak łatwo zerwaniu pod wpływem wody, jak wiązanie w bromowodorze lub w chlorowodorze. Na przykład siarkowodór (H_2S) ma wiązania znacznie słabiej spolaryzowane, gdyż różnica elektroujemności między siarką a wodorem wynosi tylko 0,4. Rozpuszczanie siarkowodoru w wodzie w bardzo małym stopniu prowadzi do jego dysocjacji na jony H^+ i HS^-. Większość cząsteczek H_2S występuje w roztworze wodnym w stanie niezdysocjowanym.

Polaryzacja wiązań może też wpływać na właściwości fizyczne substancji, zwłaszcza jeżeli kształt jej cząsteczek jest powodem niesymetrycznego rozmieszczenia ładunków cząstkowych. Takie cząsteczki są polarne (patrz rozdział 21.) i dzięki temu są podatne na oddziaływania elektrostatyczne zarówno między sobą, jak i z cząsteczkami innych substancji. Substancje polarne zwykle są mniej lotne (mają wyższe wartości temperatury wrzenia) i są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż substancje niepolarne.

Stopień utlenienia pierwiastka

Mimo znacznych różnic we właściwościach substancji jonowych i kowalencyjnych można powiedzieć, że wspólną cechą wszystkich wiązań chemicznych jest oddawanie lub przyjmowanie elektronów przez atomy łączących się pierwiastków. Ten fakt może być podstawą definicji stopnia utlenienia pierwiastka w związku chemicznym – a stopień utlenienia zastępuje poznane wcześniej pojęcie wartościowości.

Stopniem utlenienia pierwiastka nazywa się liczbę elektronów oddawanych lub przyjmowanych przez jego atomy podczas tworzenia związku chemicznego.

Jeżeli atom oddaje elektrony, to stopień utlenienia pierwiastka jest dodatni (bo elektrony są ujemne), np. stopień utlenienia sodu w NaCl wynosi +I, chloru –I, bo chlor przyjął elektron. W substancjach jonowych stopień utlenienia pierwiastka jest równy ładunkowi jego jonu, tylko inaczej się go oznacza: znak + przy stopniu utlenienia zwykle się pomija, a znak – stawia przed liczbą w zapisie rzymskim, np.

$\overset{\text{I}\ -\text{I}}{\text{NaCl}}$, $\overset{\text{III}\ -\text{I}}{\text{AlF}_3}$, $\overset{\text{III}\ -\text{II}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

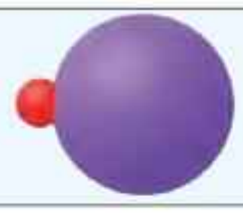
W związkach kowalencyjnych stopień utlenienia pierwiastka zależy od tego, czy jest on połączony z pierwiastkiem o wyższej czy o niższej elektroujemności. W celu określenia takiego stopnia utlenienia przyjmuje się, że polaryzacja wiązania prowadzi do całkowitego przeniesienia elektronów do atomów o wyższej elektroujemności. Na przykład w dwóch związkach chloru: HCl i HClO chlor różni się stopniem utlenienia:

$\overset{\text{I}\ -\text{I}}{\text{HCl}}$ $\overset{\text{I}\ -\text{II}\ \text{I}}{\text{HOCl}}$

Ustalanie stopni utlenienia ułatwia fakt, że w większości związków chemicznych wodór występuje na stopniu utlenienia I, a tlen –II.

WARTO WIEDZIEĆ

Miarą polaryzacji wiązań jest tzw. **moment dipolowy** μ (mi), będący iloczynem wartości ładunku cząstkowego δ i odległości między ładunkami $\delta+$ i $\delta-$. Skala Paulinga została dobrana w taki sposób, żeby różnice elektroujemności łączących się pierwiastków odpowiadały w przybliżeniu momentom dipolowym tworzonych wiązań. W tabeli podano kilka przykładów ilustrujących podobieństwo wartości różnicy elektroujemności w skali Paulinga (ΔE) i momentu dipolowego (μ) wyrażonego w debajach ($1\ D = 3{,}34 \cdot 10^{-30}\ C \cdot m$).

Wiązanie	μ, D	ΔE	Model
H–F	1,8	1,8	
H–Cl	1,1	1	
H–Br	0,8	0,8	
H–I	0,4	0,5	

PODSUMOWANIE

- W większości związków nieorganicznych między atomami niemetali występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane.
- **W wiązaniu kowalencyjnym spolaryzowanym** wiążąca para elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu pierwiastka o wyższej elektroujemności.
- Cząsteczki dwuatomowe, w których występują wiązania spolaryzowane, są dipolami.
- Cząsteczki, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane, mogą pod wpływem wody ulegać dysocjacji na jony (tak jak np. HCl).
- **Stopień utlenienia pierwiastka** to liczba elektronów oddawanych lub przyjmowanych przez jego atomy podczas tworzenia związku chemicznego. Stopień utlenienia oznacza się liczbą zapisaną w systemie rzymskim (ze znakiem –, jeśli jest on ujemny).

PYTANIA I ZADANIA

1. Wskaż związki kowalencyjne wśród substancji opisanych wzorami: KF, CaO, HBr, CCl_4.
2. Uszereguj fluorowcowodory (HF, HCl, HBr, HI) zgodnie ze wzrastającą polaryzacją wiązania.
3. Podaj przykłady trzech związków chemicznych zawierających zarówno wiązania jonowe, jak i kowalencyjne spolaryzowane.
4. Podaj stopnie utlenienia pierwiastków w następujących związkach: NH_3, FeS, HNO_2, P_4O_{10}.



18. Wiązanie koordynacyjne

- Wiązanie koordynacyjne
- Cząsteczki i jony, w których występują wiązania koordynacyjne
- Powstawanie związków kompleksowych
- Budowa jonów kompleksowych
- Nazwy związków kompleksowych

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o strukturze elektronowej atomów.

Wiązanie koordynacyjne

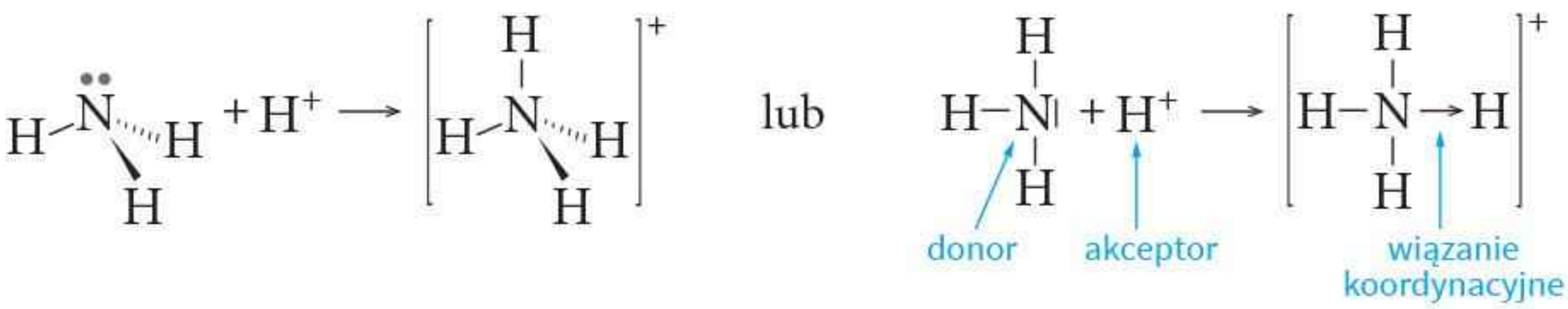
W związkach chemicznych występuje jeszcze inny rodzaj wiązania, które może być zaliczane do wiązań kowalencyjnych, gdyż różni się od nich tylko sposobem tworzenia. Żeby mogło powstać wiązanie kowalencyjne, w substratach muszą znajdować się atomy z pojedynczymi, czyli niesparowanymi, elektronami na zewnętrznej powłoce. Te elektrony są uwspólniane i łączą atomy w cząsteczkę. Często jednak jest tak, że atom jednego z substratów ma całą parę elektronową, a atom drugiego substratu może tę parę przyjąć. Reagent, który ma parę elektronową, jest nazywany **donorem**, a ten, który ją przyjmuje, to **akceptor**. Powstające w ten sposób wiązanie nosi nazwę wiązania donorowo-akceptorowego lub koordynacyjnego. Wiązanie to, dla odróżnienia od typowego wiązania kowalencyjnego, można oznaczyć strzałką skierowaną od donora do akceptora.

➔ **Wiązanie koordynacyjne** jest rodzajem wiązania kowalencyjnego, w którym wiążąca para elektronowa pochodzi tylko od jednego z atomów uczestniczących w wiązaniu.

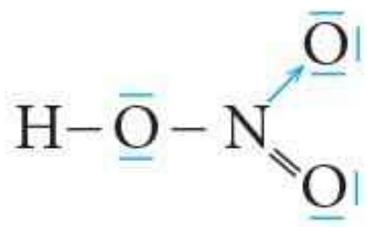
Cząsteczki i jony, w których występują wiązania koordynacyjne

Wiązanie koordynacyjne powstaje np. podczas reakcji amoniaku (NH_3) z kwasem, czyli z jonami H^+. Atom azotu, z pięcioma elektronami walencyjnymi, w cząsteczce amoniaku tworzy trzy wiązania kowalencyjne z atomami wodoru, ma więc jeszcze jedną wolną parę elektronową. Do tej pary elektronowej może przyłączyć się jon H^+, którego orbital 1*s* jest pusty. W jonie amonowym wszystkie cztery wiązania są identyczne, chociaż jedno z nich powstaje w inny sposób.

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

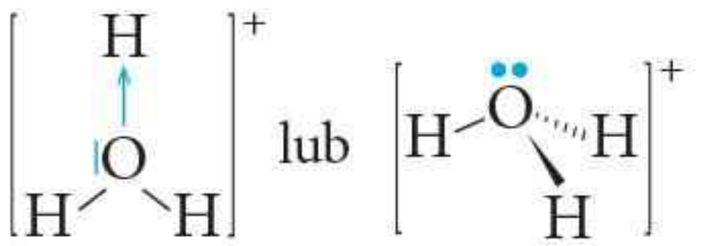


Przykładem związku, w którego cząsteczkach występują wiązania koordynacyjne, jest kwas azotowy(V) (HNO_3). Azot, który ma pięć elektronów walencyjnych (na 2. powłoce), nie może utworzyć pięciu wiązań kowalencyjnych z trzema atomami tlenu, gdyż wtedy na jego powłoce walencyjnej musiałoby się zmieścić 10 elektronów. Możliwe jest natomiast utworzenie trzech wiązań kowalencyjnych i jednego koordynacyjnego, w którym atom azotu jest donorem, a atom tlenu akceptorem pary elektronowej.



▲ Wiązania w cząsteczce kwasu azotowego(V)

Największą rolę wiązania koordynacyjne odgrywają w tzw. **związkach kompleksowych**, które są bardzo rozpowszechnione. Na przykład jon H^+ oraz większość kationów metali w roztworach wodnych występuje w postaci **akwakompleksów**, czyli jonów utworzonych przez połączenie tych kationów z cząsteczkami wody za pomocą wiązań koordynacyjnych.



▲ H_3O^+ kation oksoniowy (hydroniowy)

Powstawanie związków kompleksowych

Przeprowadźcie doświadczenie, w którym powstają kompleksowe jony miedzi.



$CuSO_4$
$NH_{3(aq)}$

$CuSO_4$

$CuSO_4$
$NH_{3(aq)}$

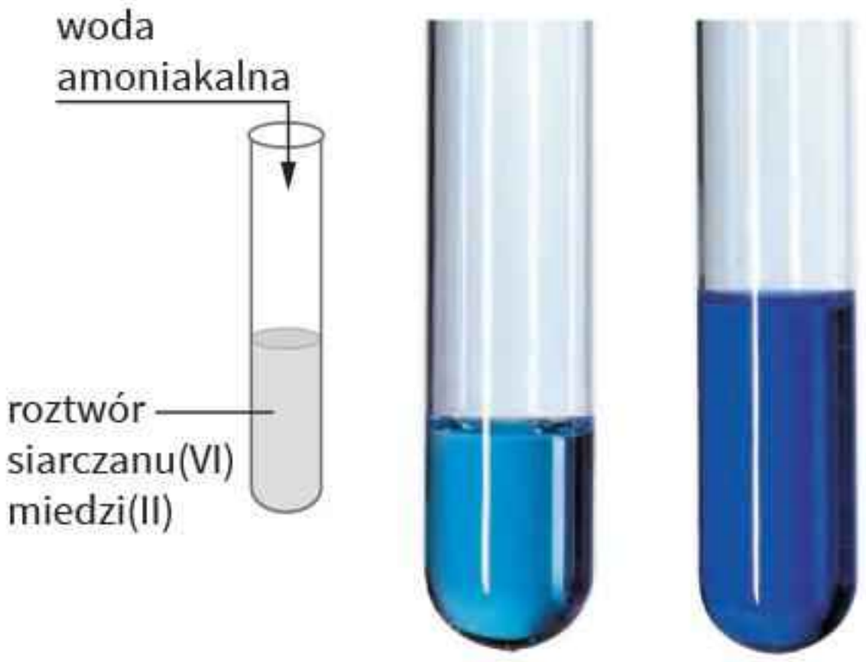
$NH_{3(aq)}$

DOŚWIADCZENIE 18.1. Reakcja jonów miedzi(II) z amoniakiem

Przygotowanie:

- sucha probówka;
- bezwodny siarczan(VI) miedzi(II) (biały proszek);
- woda destylowana;
- woda amoniakalna.

Wykonanie: Do suchej probówki nasypcie trochę bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II) i wlejcie kilka cm^3 wody destylowanej. Następnie do otrzymanego roztworu dodajcie kilka cm^3 wody amoniakalnej, tak aby strącający się osad uległ całkowitemu rozpuszczeniu.



Obserwacje: Po dodaniu wody do białego proszku powstał niebieski roztwór. Dodanie amoniaku spowodowało strącanie się osadu, który rozpuścił się w nadmiarze amoniaku. Utworzył się szafirowy roztwór.

Wnioski: Jony Cu^{2+} tworzą kompleks z cząsteczkami wody, ale silniej wiążą się z cząsteczkami amoniaku.

Jeżeli dla uproszczenia pominiemy etap strącania się osadu, reakcje tworzenia kompleksów, które zaszły w przeprowadzonym doświadczeniu, można opisać równaniami jonowymi:

$$Cu^{2+} + 4\,H_2O \longrightarrow [Cu(H_2O)_4]^{2+}$$

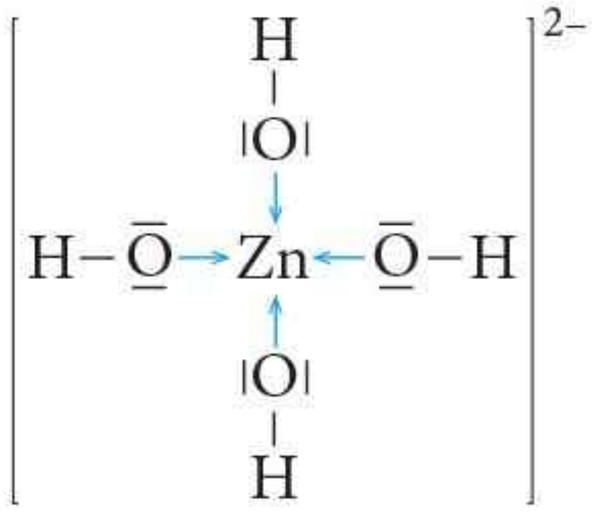
$$Cu(H_2O)_4{}^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O$$

Taki przebieg mają te reakcje, kiedy użyje się stężonej wody amoniakalnej – wtedy nie strąca się osad wodorotlenku miedzi (lub hydroksosoli), tylko następuje wymiana cząsteczek wody otaczających kation Cu^{2+} na cząsteczki NH_3.

Budowa jonów kompleksowych

W związku kompleksowym **atom (jon) centralny** jest akceptorem par elektronowych, które pochodzą od otaczających go cząsteczek lub jonów, nazywanych **ligandami**. Orbitale obsadzone przez pary elektronowe ligandów nakładają się z pustymi orbitalami jonu centralnego. Ligandy są donorami par elektronowych, więc mogą nimi być nie tylko obojętne cząsteczki (jak H_2O i NH_3), ale również aniony: OH^-, Cl^-, I^-. Liczba ligandów to tzw. **liczba koordynacyjna**, która najczęściej wynosi 4 lub 6, a dla jonów Ag^+ jest równa 2.





▲ Anion tetrahydroksocynkanowy

Jeżeli ligandy są obojętnymi cząsteczkami, jon kompleksowy jest kationem o takim samym ładunku jak jon centralny, np. $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Jon kompleksowy z ligandami anionowymi jest anionem, np. $Zn(OH)_4^{2-}$ lub $Cr(OH)_6^{3-}$.

Nazwy związków kompleksowych

Nazwy związków kompleksowych są tworzone podobnie jak nazwy soli, czyli na pierwszym miejscu znajduje się nazwa anionu, a na drugim kationu. Konieczne jest też podawanie stopnia utlenienia każdego pierwiastka, który w związkach przyjmuje więcej niż jeden stopień utlenienia.

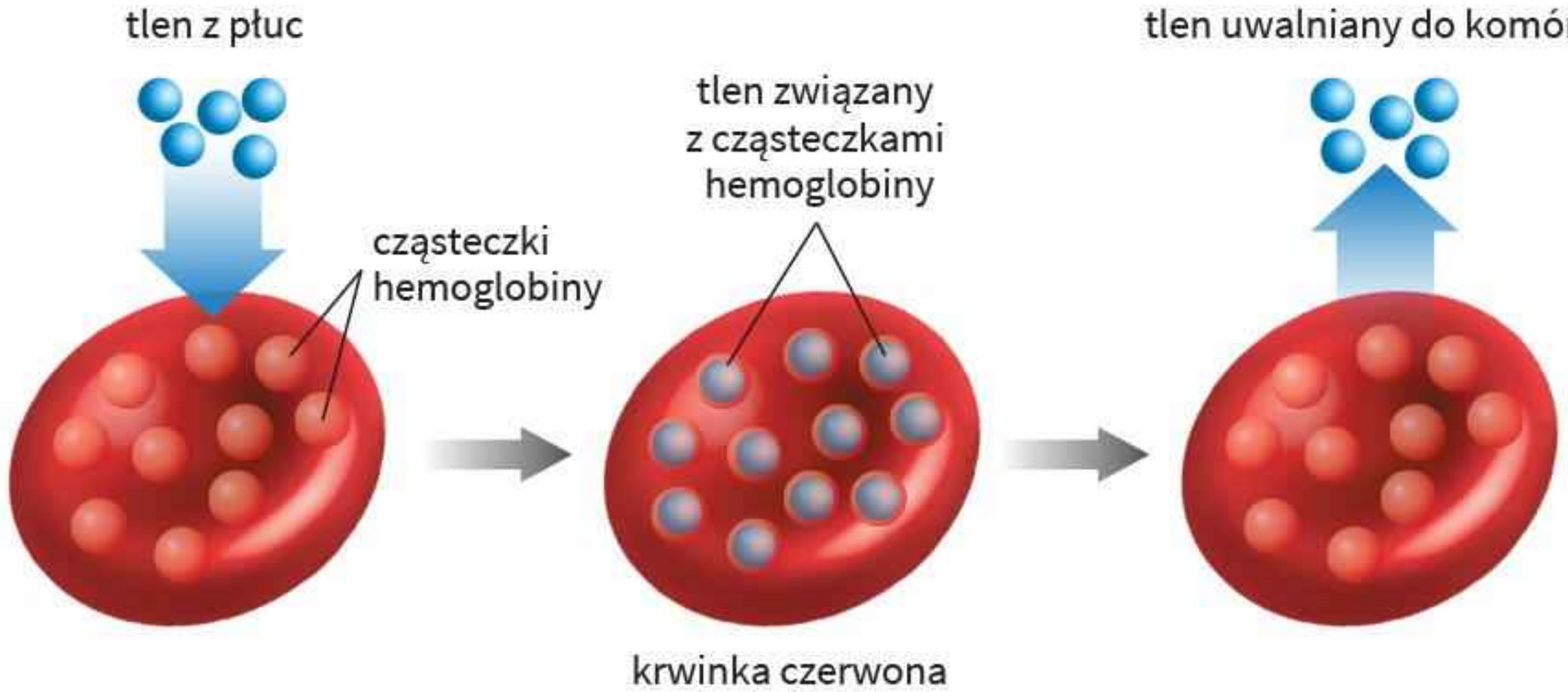
W nazwie związku kompleksowego odpowiedni przedrostek wskazuje, jaka jest liczba koordynacyjna. Należy też zwrócić uwagę na różnicę w końcówce nazwy ligandów obojętnych: akw**a**, amin**a,** i anionowych: hydroks**o.**

Tabela 18.1. Wzory i nazwy związków kompleksowych

Wzór związku kompleksowego	Nazwa związku kompleksowego
$[Cu(H_2O)_4]SO_4$	siarczan(VI) tetraakwamiedzi(II)
$[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$	azotan(V) tetraaminacynku
$Ag(NH_3)_2OH$	wodorotlenek diaminasrebra(I)
$Na[Al(OH)_4]$	tetrahydroksoglinian sodu
$Na_3[Cr(OH)_6]$	heksahydroksochromian(III) sodu

WARTO WIEDZIEĆ

Przenoszenie tlenu przez hemoglobinę krwi jest możliwe dzięki tworzeniu nietrwałego wiązania koordynacyjnego między cząsteczką tlenu a jonem żelaza(II) związanym w hemie (niebiałkowym fragmencie cząsteczki hemoglobiny). Ligandy, które tworzą silne wiązania koordynacyjne z żelazem, są bardzo toksyczne, gdyż blokują mechanizm oddychania. Należą do nich np. jony cyjankowe CN^- i tlenek węgla(II), czyli tzw. czad (CO).

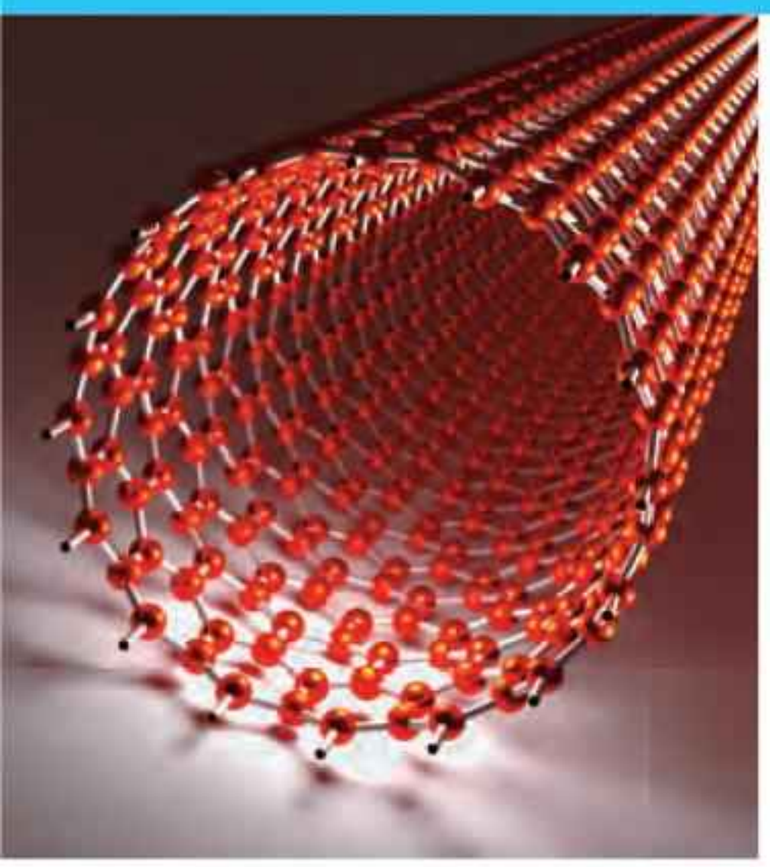


PODSUMOWANIE

- **Wiązanie donorowo-akceptorowe, nazywane też koordynacyjnym**, to rodzaj wiązania kowalencyjnego powstającego między atomami, z których jeden ma wolną parę elektronową i staje się donorem, a drugi ma pusty orbital, więc jest akceptorem tej pary elektronowej.
- **Wiązania koordynacyjne** występują w niektórych jonach i cząsteczkach tlenków lub kwasów tlenowych, ale największą rolę odgrywają w tworzeniu związków kompleksowych.
- **Związki kompleksowe** zawierają złożone kationy lub aniony, w których jon metalu jest otoczony tzw. ligandami, będącymi donorami par elektronowych.
- **Liczba ligandów** w jonie kompleksowym jest nazywana liczbą koordynacyjną.

PYTANIA I ZADANIA

1. Jon CN^- jest nazywany jonem cyjankowym. Podaj nazwy związków o wzorach: $K_4[Fe(CN)_6]$ i $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.
2. Napisz w zeszycie w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji otrzymywania siarczanu(VI) tetraaminacynku z siarczanu(VI) cynku i amoniaku.
3. Trudno rozpuszczalny w wodzie chlorek srebra(I) rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku (wodzie amoniakalnej). Napisz w zeszycie w formie jonowej równanie reakcji chlorku srebra(I) z amoniakiem.



19. Kształt cząsteczek związków chemicznych

- Czynniki wpływające na kształt cząsteczek związków chemicznych
- Uproszczony sposób określania kształtu cząsteczki
- Określanie kształtu cząsteczek na przykładach
- Metoda VSEPR

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o kształcie cząsteczek wody i tlenku węgla(IV).

Czynniki wpływające na kształt cząsteczek związków chemicznych

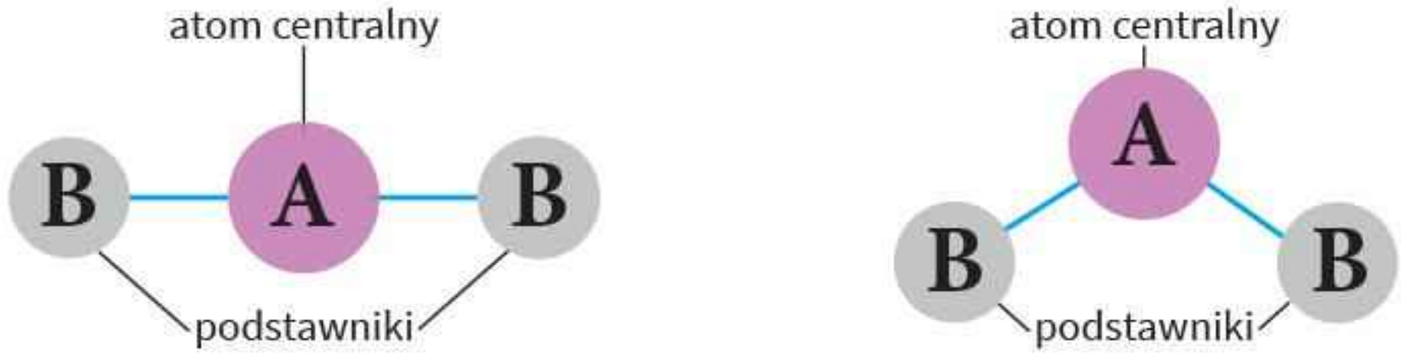
Cząsteczki związków chemicznych, nawet jeżeli mają podobne wzory sumaryczne, mogą różnić się kształtem (geometrią), czyli przestrzennym rozmieszczeniem atomów względem siebie. Cząsteczki dwuatomowe, takie jak H_2, O_2, N_2, są oczywiście liniowe, ale trój- i czteroatomowe mogą przybierać różne kształty.



▲ Cząsteczki trójatomowe mogą być liniowe (CO_2) lub kątowe (H_2O)

Cząsteczki czteroatomowe są płaskie lub mają kształt piramidy z różnymi wartościami kątów między wiązaniami. Jeszcze większe cząsteczki przyjmują kształty podwójnych piramid o podstawie trójkąta lub kwadratu, ale mogą też tworzyć struktury mniej regularne. **Rzeczywisty kształt cząsteczek** jest określany eksperymentalnie, najczęściej za pomocą metod spektroskopowych. Udało się jednak ustalić pewne reguły wiążące ten kształt z podstawowymi cechami atomów pierwiastków tworzących dany związek.

Rozpatrzymy je na prostych przykładach związków opisywanych wzorem AB_2. Atom A jest **atomem centralnym**, a atomy B są **podstawnikami**, czyli: w tlenku węgla(IV) (CO_2) atomem centralnym będzie atom węgla (C), a w cząsteczce wody (H_2O) atom tlenu (O).



Wiadomo, że liczba podstawników ma wpływ na geometrię cząsteczki, ale o niej nie decyduje. Skoro cząsteczka CO_2 jest liniowa, a H_2O „zgięta", rozmieszczenie atomów w cząsteczce musi zależeć jeszcze od innych czynników.

Okazało się, że istotną rolę odgrywają tu **wolne pary elektronowe wchodzące w skład powłoki walencyjnej atomu centralnego.** Mimo że nie tworzą one wiązań, ich wzajemne odpychanie bardzo silnie wpływa na kształt cząsteczki.

Uproszczony sposób określania kształtu cząsteczki

↓

Wybór atomu centralnego i określenie **liczby podstawników L_x.**

↓

Analiza struktury powłoki walencyjnej atomu centralnego i ustalenie **liczby wolnych par elektronowych L_w.**

↓

Obliczenie **liczby przestrzennej L_p:**
$L_p = L_x + L_w$

↓

Rozmieszczenie podstawników oraz wolnych par tak, żeby zajmowały najbardziej odległe od siebie miejsca w przestrzeni wokół atomu centralnego.

Określanie kształtu cząsteczek na przykładach

CO_2: Atom węgla ma cztery elektrony walencyjne i tworzy cztery pary wiążące z dwoma atomami tlenu. Liczba L_x równa jest więc 2, a L_w powłoki walencyjnej węgla wynosi 0, co razem daje $\mathbf{L_p = 2}$. Dwa podstawniki zajmują najdalsze od siebie miejsca, skierowane w przeciwne strony, i dlatego **cząsteczka CO_2 jest liniowa**.

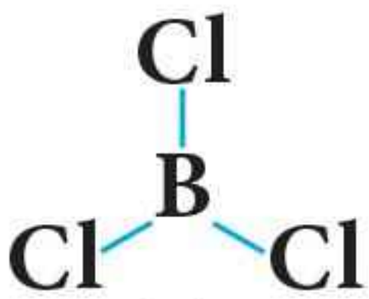
O=C=O
liniowa

H_2O: Atom tlenu ma sześć elektronów walencyjnych i tworzy dwa pojedyncze wiązania z atomami wodoru. Oznacza to, że dwa elektrony tlenu wchodzą w skład par wiążących, a pozostałe cztery tworzą dwie wolne pary elektronowe. $\mathbf{L_x = 2}$, $\mathbf{L_w = 2}$, co razem daje $\mathbf{L_p = 4}$. Podstawniki i wolne pary zajmują najbardziej odległe położenia wtedy, gdy są skierowane w naroża czworościanu, w środku którego znajduje się atom tlenu. W efekcie **cząsteczka wody ma kształt kątowy**.



kątowa

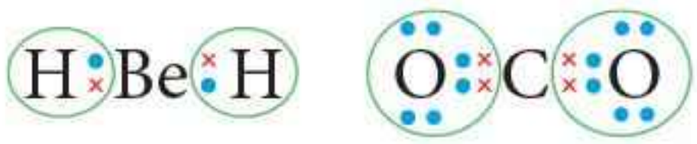
BCl_3: Atom boru ma trzy elektrony walencyjne i każdy z nich bierze udział w tworzeniu pojedynczego wiązania (czyli jednej wspólnej pary wiążącej) z atomem chloru. $\mathbf{L_x = 3}$, a $\mathbf{L_w = 0}$, co razem daje $\mathbf{L_p = 3}$. Trzy podstawniki zajmują najbardziej odległe położenia – jeżeli **cząsteczka jest płaska, przybiera kształt trójkąta równobocznego**, w środku którego znajduje się atom boru, a atomy chloru umiejscowione są w narożach.



płaska,
trójkątna

Metoda VSEPR

W podanych wyżej przykładach podstawą obliczania liczby wolnych par elektronowych atomu centralnego była znajomość liczby i krotności wiązań, jakie atom ten tworzy z podstawnikami. Jeżeli chce się ustalić liczbę przestrzenną atomu centralnego w mniej znanej cząsteczce lub jonie, można zastosować tzw. **metodę VSEPR**. Jest to skrót od angielskiej nazwy Valence Shell Electron Pair Repulsion (odpychanie par elektronowych powłoki walencyjnej). Zgodnie z tą metodą liczbę wolnych par elektronowych można obliczyć, jeśli uwzględni się fakt, że w związkach chemicznych atomy wodoru mają po 2 elektrony na zewnętrznej powłoce, a inne atomy po 8. Wobec tego wprowadza się różne oznaczenia dla liczby podstawników wodorowych (L_H) oraz pozostałych (L_y).



Na każdy atom wodoru przypadają dwa elektrony walencyjne, a na każdy inny podstawnik – osiem.

Ustalenie kształtu cząsteczki metodą VSEPR

↓

Wybór atomu centralnego i określenie liczby **podstawników wodorowych L_H** oraz **pozostałych L_y**.

↓

Zsumowanie **elektronów walencyjnych L_{ew}** wszystkich atomów tworzących cząsteczkę.

↓

Obliczenie **liczby wolnych par elektronowych L_w**.
Od obliczonej liczby elektronów walencyjnych L_{ew} odejmuje się liczbę atomów wodoru L_H pomnożoną przez 2 i liczbę innych podstawników L_y pomnożoną przez 8, a wynik dzieli się przez 2 (bo dwa elektrony tworzą jedną parę):

$$L_w = \frac{L_{ew} - 2 \cdot L_H - 8 \cdot L_y}{2}$$

↓

Obliczenie **liczby przestrzennej L_p**:

$$L_p = L_H + L_y + L_w$$

↓

Rozmieszczenie podstawników oraz wolnych par tak, żeby zajmowały najbardziej odległe od siebie miejsca w przestrzeni wokół atomu centralnego.
Należy uwzględnić odpychanie się par elektronowych:

- najsilniej odpychają się pary niewiążące,
- słabiej pary niewiążące z parami wiążącymi,
- najsłabiej odpychają się pary wiążące.

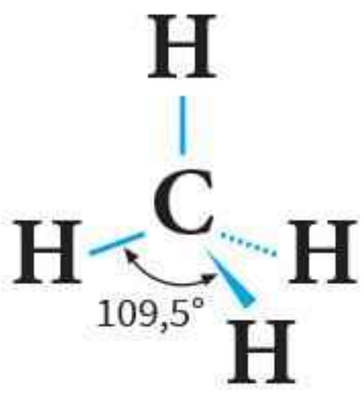
PRZYKŁAD 19.1.

Ustal, jaki kształt ma cząsteczka CH_4.

Obliczamy:

$L_{ew} = 4 + 4 = 8, \qquad L_H = 4, \qquad L_y = 0,$

stąd: $L_w = \frac{8 - 2 \cdot 4}{2} = 0$



tetraedr

Odpowiedź: $L_p = 4 + 0 = 4$, czyli atom węgla znajduje się w środku czworościanu, w którego cztery naroża skierowane są wiązania C—H. Cząsteczka metanu ma więc kształt tetraedru (czworościanu foremnego) o kątach równych 109,5°.

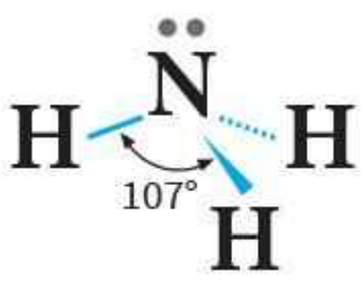
PRZYKŁAD 19.2.

Ustal, jaki kształt ma cząsteczka NH_3.

Obliczamy:

$L_{ew} = 5 + 3 = 8, \qquad L_H = 3, \qquad L_y = 0,$

stąd: $L_w = \frac{8 - 3 \cdot 2}{2} = 1$



piramida trójkątna

Odpowiedź: $L_p = 1 + 3 = 4$, czyli atom azotu znajduje się w środku czworościanu, w którego trzy naroża skierowane są wiązania N—H, a w jedno wolna para elektronowa. W efekcie cząsteczka amoniaku ma kształt piramidy o kątach nieco mniejszych niż 109° (ok. 107°) ze względu na odpychanie par wiążących przez wolną parę elektronową.

PRZYKŁAD 19.3.

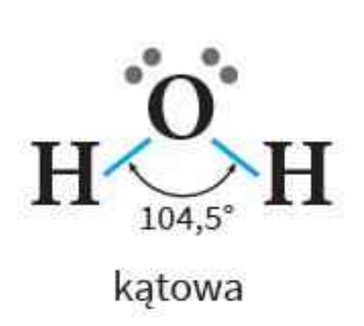
Ustal, jaki kształt ma cząsteczka H_2O.

Obliczamy:

$L_{ew} = 6 + 2 = 8,$

$L_H = 2, \qquad L_y = 0,$

stąd: $L_w = \frac{8 - 2 \cdot 2}{2} = 2$



kątowa

Odpowiedź: $L_p = 2 + 2 = 4$, czyli atom tlenu znajduje się w środku czworościanu, w którego dwa naroża skierowane są wiązania O—H, a w pozostałe dwa – wolne pary elektronowe. W efekcie cząsteczka wody ma kształt kątowy o kącie mniejszym niż 109° (dokładnie 104,5°) ze względu na odpychanie par wiążących przez dwie wolne pary elektronowe.

PRZYKŁAD 19.4.

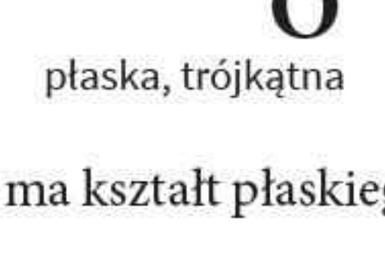
Ustal, jaki kształt ma cząsteczka SO_3.

Obliczamy:

$L_{ew} = 4 \cdot 6 = 24,$

$L_H = 0, \qquad L_y = 3,$

stąd: $L_w = \frac{24 - 8 \cdot 3}{2} = 0$



płaska, trójkątna

Odpowiedź: Liczba przestrzenna $L_p = 0 + 3 = 3$, więc cząsteczka SO_3 ma kształt płaskiego trójkąta.

Liczby przestrzenne dla anionów oblicza się w ten sposób, że do sumy L_{ew} dolicza się wartość ładunku jonów i dalej postępuje analogicznie jak w przypadku obojętnych cząsteczek. **Liczba L_{ew} dla kationów** musi być pomniejszona o wartość ładunku jonu.

PRZYKŁAD 19.5.

Ustal, jaki kształt ma jon SO_3^{2-}.

Obliczamy:

$L_{ew} = 4 \cdot 6 + 2$ (ładunek jonu) $= 26$,

$L_H = 0, \qquad L_y = 3,$

stąd: $L_w = \frac{26 - 8 \cdot 3}{2} = 1$



piramida trójkątna

Odpowiedź: Liczba przestrzenna $L_p = 1 + 3 = 4$, czyli jon SO_3^{2-} ma kształt piramidy o kątach nieco mniejszych niż 109° ze względu na odpychanie par wiążących przez wolną parę elektronową.

PRZYKŁAD 19.6.

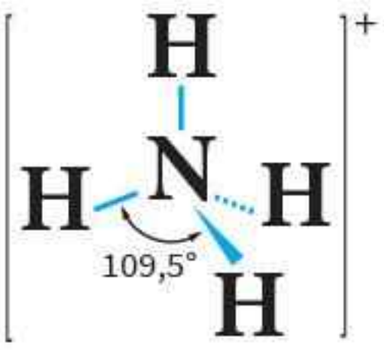
Ustal, jaki kształt ma jon NH_4^+.

Obliczamy:

$L_{ew} = 5 + 4 \cdot 1 - 1$ (ładunek jonu) $= 8$,

$L_H = 4, \qquad L_y = 0,$

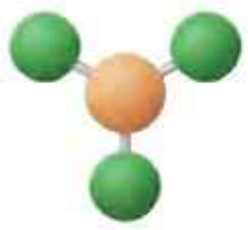
stąd: $L_w = \frac{8 - 2 \cdot 4}{2} = 0$



tetraedr

Odpowiedź: Liczba przestrzenna $L_p = 0 + 4 = 4$, więc jon ma kształt czworościanu foremnego (tetraedru) o kątach między wiązaniami 109,5°.

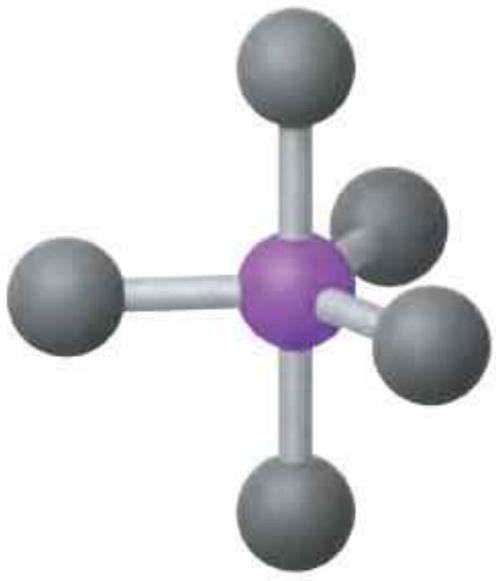
Tabela 19.1. Geometria prostych cząsteczek

L_p	L_x	L_w	Kształt cząsteczki	Model cząsteczki	Przykład
2	2	0	liniowa		CO_2
3	3	0	płaska, trójkątna		BF_3
	2	1	kątowa		SO_2
4	4	0	tetraedr (czworościan foremny)		CH_4
	3	1	piramida trójkątna		NH_3
	2	2	kątowa		H_2O

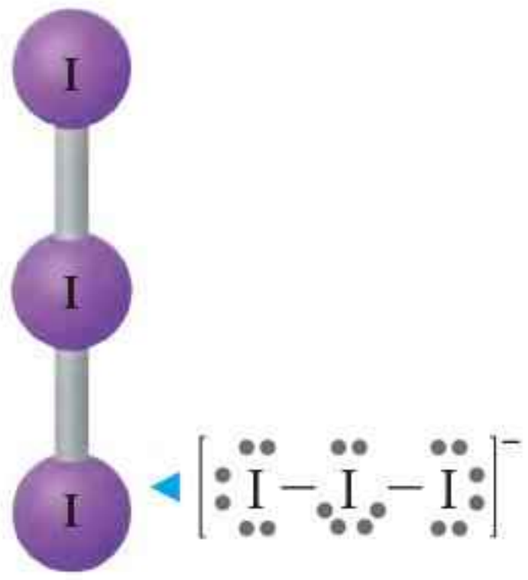
L_p – liczba przestrzenna L_x – liczba podstawników L_w – liczba wolnych par elektronowych

WARTO WIEDZIEĆ

Za pomocą metody VSEPR można wyjaśnić, dlaczego jony trójjodkowe I_3^- (powstające podczas rozpuszczania jodu w roztworze KI) mają budowę liniową. Liczba przestrzenna dla centralnego atomu jodu w tym jonie wynosi 5 (2 podstawniki + 3 wolne pary elektronowe), więc orbitale biorące udział w wiązaniach oraz orbitale „obsadzone" przez wolne pary elektronowe są skierowane w naroża podwójnej piramidy o podstawie trójkąta. Silniejsze odpychanie wolnych par niż par wiążących powoduje, że podstawniki (atomy jodu) zajmują miejsca po przeciwległych stronach podstawy tej piramidy, a wolne pary elektronowe znajdują się w jej trzech narożach. W takim układzie kąt między wolnymi parami elektronowymi wynosi 120°, więc są one od siebie bardziej odległe niż para wolna i para wiążąca, które są ustawione pod kątem 90°. W ten sposób powstaje liniowy jon I_3^-.



◀ Liczbie przestrzennej 5 odpowiada podwójna piramida o podstawie trójkąta



◀ $\left[:\ddot{I}-\ddot{I}-\ddot{I}: \right]^-$

PODSUMOWANIE

- **Geometria cząsteczki** zależy od tzw. liczby przestrzennej, która jest sumą liczby podstawników i liczby wolnych par elektronowych atomu centralnego.
- Liczbę wolnych par elektronowych atomu centralnego (L_w) można obliczyć **metodą VSEPR**. Liczba ta wynosi:

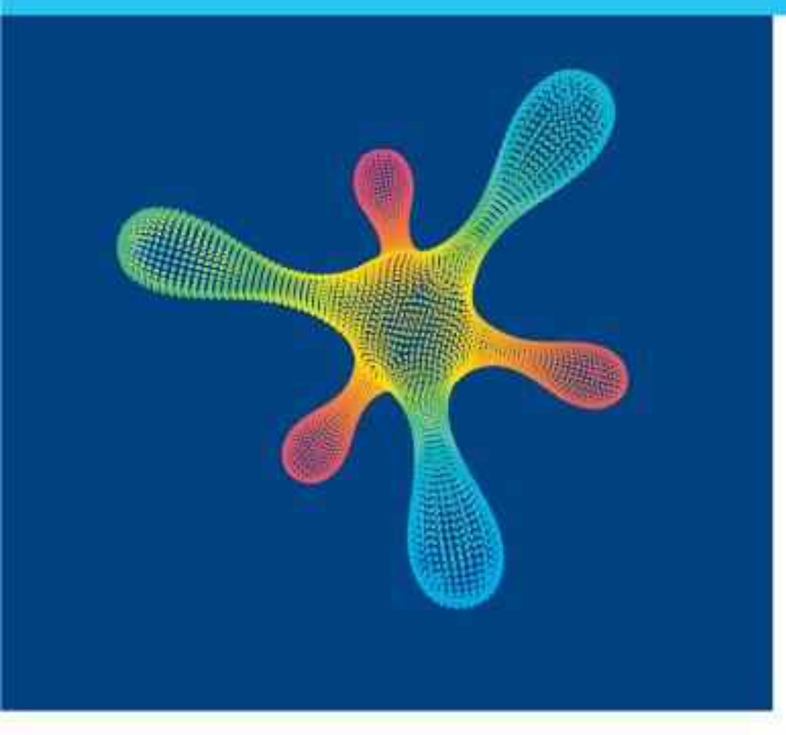
$$L_w = \frac{L_{ew} - 2 \cdot L_H - 8 \cdot L_y}{2}$$

gdzie: L_{ew} – sumaryczna liczba elektronów walencyjnych wszystkich atomów;
L_H – liczba podstawników wodorowych;
L_y – liczba pozostałych podstawników.

- **Aby określić kształt cząsteczki**, należy uwzględnić fakt, że pary elektronowe odpychają się i dlatego zajmują możliwie odległe położenia w przestrzeni.
- **Obecność wolnych par elektronowych** powoduje deformację kształtu cząsteczki, ponieważ wolne pary elektronowe odpychają się silniej niż pary wiążące.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wśród substancji opisanych wzorami: CCl_4, BH_3, PH_3, SO_2, wskaż te, których cząsteczki są płaskie.
2. Wyjaśnij, dlaczego cząsteczka wody jest dipolem, a cząsteczka CO_2 nim nie jest.
3. Określ kształt jonu HPO_4^{2-} ($HOPO_3^{2-}$).



20. Hybrydyzacja orbitali atomowych. Wiązania σ i π

- Kształt cząsteczek a geometria orbitali atomowych
- Hybrydyzacja orbitali atomowych
- Wiązania σ i π

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o strukturze elektronowej atomu.

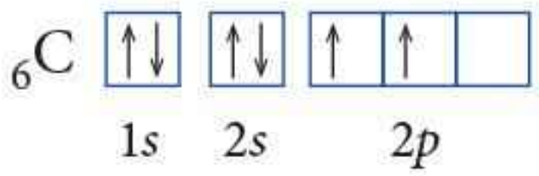
Kształt cząsteczek a geometria orbitali atomowych

Zastosowanie omówionej metody VSEPR prowadzi do wniosku, że cząsteczka metanu (CH_4) ma kształt czworościanu foremnego, w którego środku znajduje się atom węgla, a w narożach – atomy wodoru. Badania eksperymentalne potwierdzają tetraedryczną strukturę metanu, jednakową długość wszystkich czterech wiązań oraz miarę kąta między wiązaniami, wynoszącą 109,5°. Taka geometria orbitali nie odpowiada powłoce walencyjnej atomu węgla, którego konfiguracja wygląda następująco:

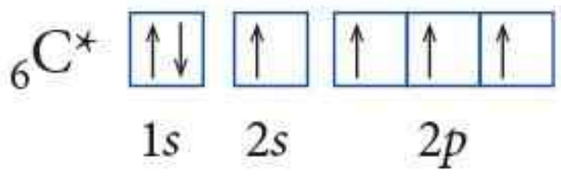


▲ Cząsteczka metanu ma kształt czworościanu foremnego

w stanie podstawowym



w stanie wzbudzonym

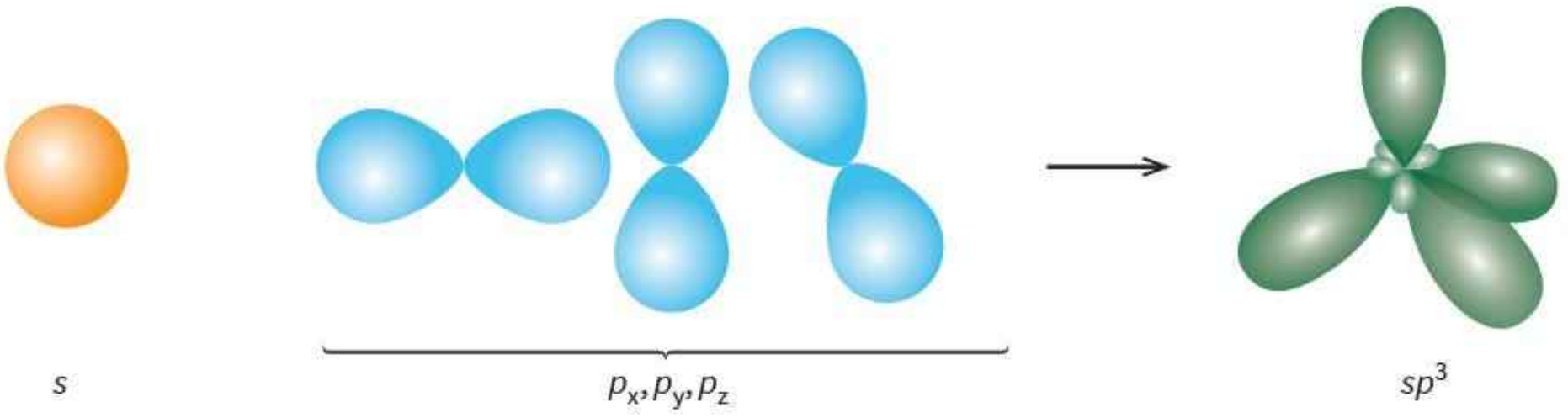


Orbital *s* jest kulisty, a orbitale *p* wydłużone i wzajemnie prostopadłe, więc gdyby te kształty zostały zachowane podczas tworzenia cząsteczki metanu, nie byłaby ona tak regularna.

Aby poprawnie opisać rozmieszczenie orbitali w cząsteczkach związków, można zastosować metodę hybrydyzacji orbitali atomowych.

Hybrydyzacja orbitali atomowych

Orbitale atomowe *s* i *p* można „wymieszać" (czyli dodać do siebie po pomnożeniu ich przez odpowiednie liczby) w taki sposób, by otrzymać orbitale równocenne (to znaczy orbitale o takim samym kształcie i przechodzące w siebie przy obrocie). Mieszanie orbitali atomowych nazywa się **hybrydyzacją**. Żeby można było opisać cztery wiązania, które atom węgla tworzy z atomami wodoru, potrzebne są cztery orbitale zhybrydyzowane, a zatem w hybrydyzacji muszą wziąć udział wszystkie orbitale powłoki walencyjnej węgla: **jeden orbital *s*** i **trzy orbitale *p***. Jest to więc **hybrydyzacja sp^3**.

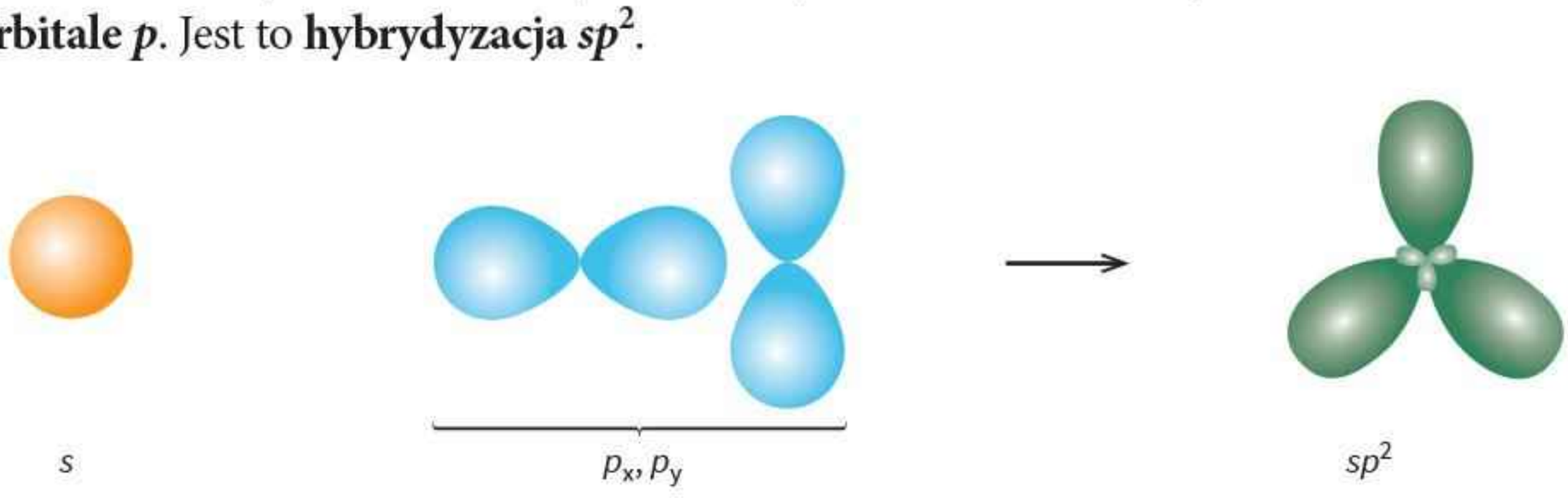


▲ Uproszczony schemat tworzenia orbitali zhybrydyzowanych z orbitali atomowych: jednego *s* i trzech *p*

Liczba powstających orbitali zhybrydyzowanych jest równa liczbie orbitali atomowych, które „uległy wymieszaniu".

Orbitalom atomu centralnego można przypisać hybrydyzację sp^3 w tych wszystkich cząsteczkach, w których podstawniki oraz wolne pary elektronowe skierowane są w naroża tetraedru i kąty między wiązaniami wynoszą 104,5–109,5°. Oprócz metanu takimi związkami są np. woda i amoniak.

Inny typ hybrydyzacji należy przypisać orbitalom atomu boru, tworzącym cząsteczkę fluorku boru (BF_3). Ma ona trzy jednakowe wiązania, ustawione względem siebie pod kątem 120° (atom boru nie ma wolnych par elektronowych), co oznacza, że w powstaniu równocennych orbitali brały udział trzy orbitale atomowe: **jeden orbital *s*** i **dwa orbitale *p***. Jest to **hybrydyzacja sp^2**.



▲ Uproszczony schemat tworzenia orbitali zhybrydyzowanych z orbitali atomowych: jednego *s* i dwóch *p*

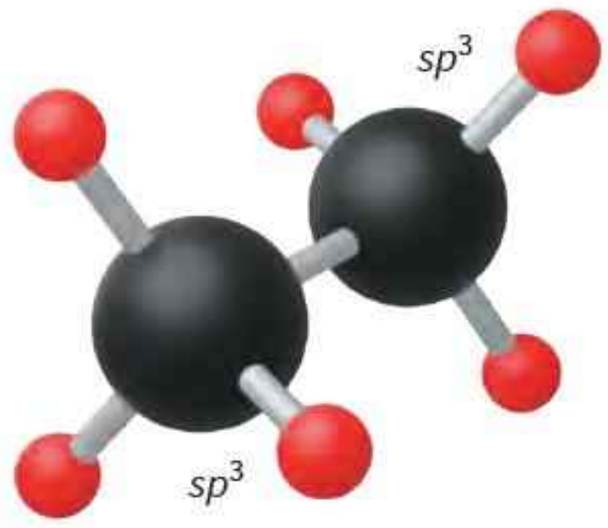
Cząsteczka chlorku berylu ($BeCl_2$) (różnica elektroujemności wskazuje, że nie jest to związek jonowy) jest liniowa, gdyż atom berylu nie ma wolnych par elektronowych. Dwa równocenne orbitale biorące udział w tworzeniu wiązań z chlorem powstają z **jednego orbitalu *s*** i **jednego orbitalu *p***, czemu odpowiada **hybrydyzacja *sp***.



▲ Uproszczony schemat tworzenia orbitali zhybrydyzowanych z orbitali atomowych: jednego *s* i jednego *p*

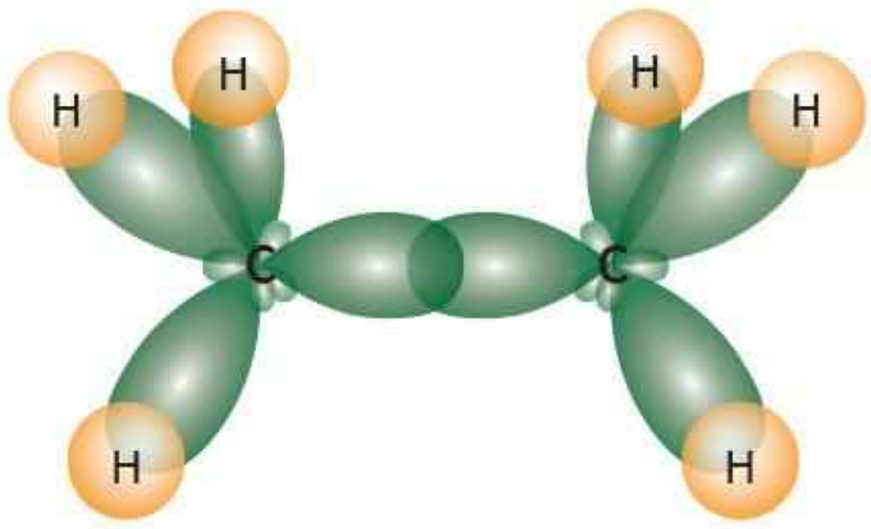
Wiązania σ i π

Hybrydyzacja sp^3, którą przypisuje się orbitalom węgla w cząsteczce metanu, jest typowa dla wszystkich węglowodorów nasyconych, czyli **alkanów**. Orbitale *s* atomów wodoru nakładają się na zhybrydyzowane orbitale atomów węgla i powstają wiązania C–H, natomiast sąsiednie atomy węgla za pomocą takich orbitali tworzą wiązania C–C.



▲ Model cząsteczki etanu

Wiązania te, oznaczane symbolem σ (sigma), charakteryzują się występowaniem zwiększonej gęstości elektronowej na osi łączącej jądra atomów. Węglowodory, które mają tylko pojedyncze wiązania węgiel–węgiel, czyli alkany, są mało reaktywne chemicznie.



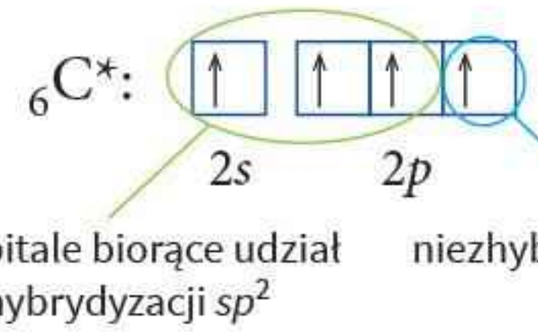
▲ W cząsteczce etanu występują: jedno wiązanie σ węgiel–węgiel i sześć wiązań σ węgiel–wodór

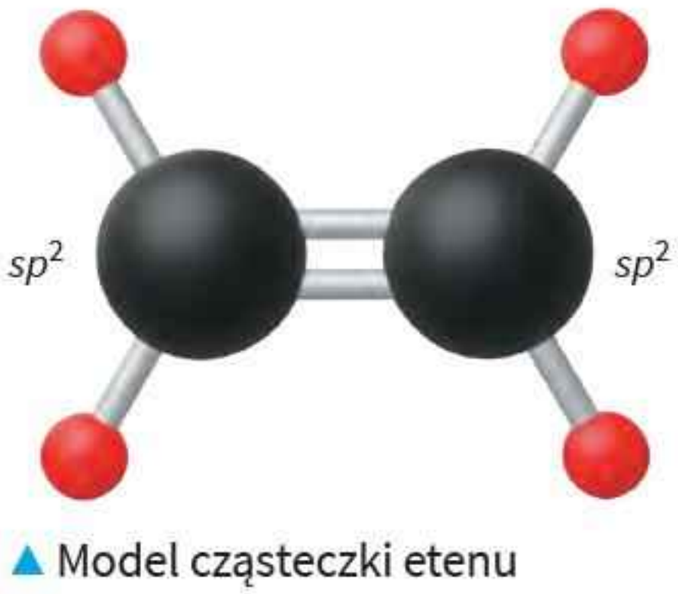
W tworzeniu wiązań σ mogą brać udział:

- orbitale zhybrydyzowane,
- orbitale *s*,
- orbitale *p* leżące na osi łączącej jądra.

W cząsteczkach **alkenów** rozmieszczenie elektronów jest inne. Na przykład w cząsteczce etenu ($CH_2=CH_2$) każdy atom węgla łączy się z trzema innymi atomami, do czego „potrzebuje" trzech orbitali zhybrydyzowanych, a więc występuje tu **hybrydyzacja sp^2**.

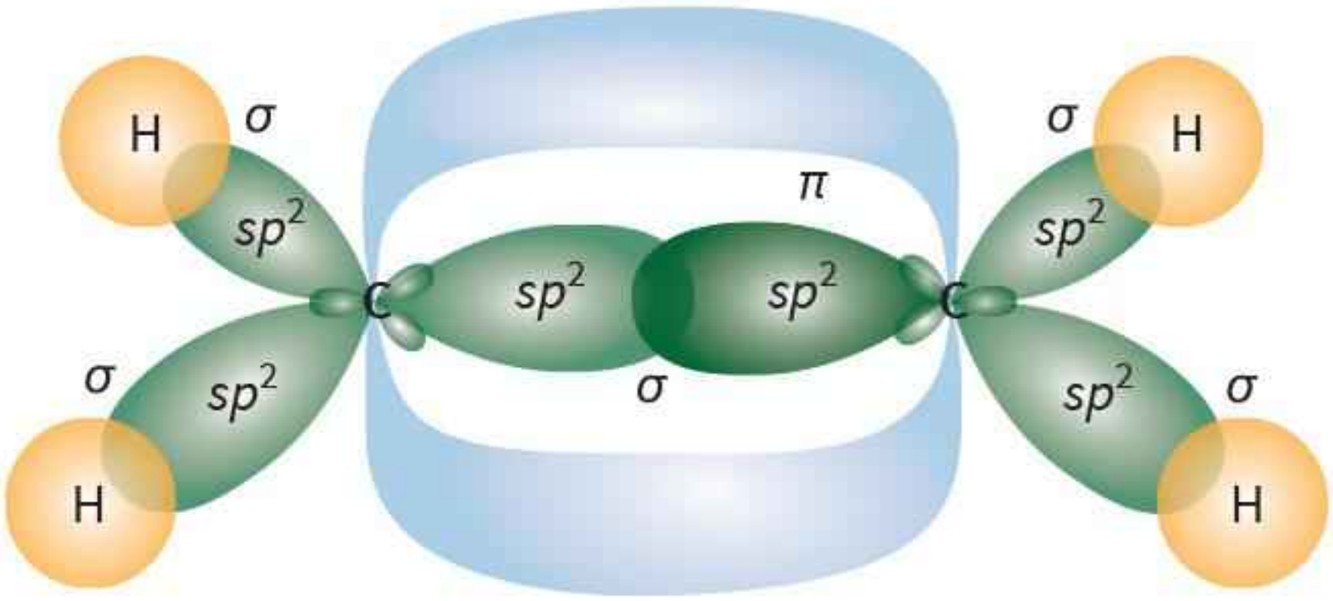
Elektrony walencyjne atomu węgla w stanie wzbudzonym:





▲ Model cząsteczki etenu

Atomy węgla tworzą w płaszczyźnie jedno wiązanie σ między sobą oraz po dwa wiązania σ z dwoma atomami wodoru. Prostopadle do tej płaszczyzny ustawione są niezhybrydyzowane orbitale *p* (po jednym w każdym atomie węgla), obsadzone przez jeden elektron. Orbitale te nakładają się pod płaszczyzną cząsteczki oraz ponad nią i tworzą **wiązanie π** (pi).

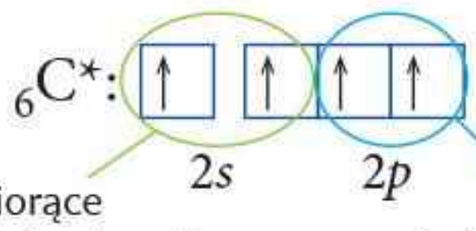


▲ W cząsteczce etenu występują: jedno wiązanie σ węgiel–węgiel, cztery wiązania σ węgiel–wodór i jedno wiązanie π węgiel–węgiel

Oznacza to, że **w wiązaniu π gęstość elektronowa jest zwiększona nie na osi łączącej jądra, ale poza nią, po obu stronach płaszczyzny cząsteczki. Podwójne wiązanie C=C jest więc tworzone przez jedno wiązanie σ i jedno wiązanie π.** Rozmieszczenie ładunku elektronowego poza płaszczyzną cząsteczki sprawia, że wiązanie π jest zwykle słabsze niż σ. Ponadto „zagęszczony" ładunek ujemny wiązania π znajduje się bardziej „na zewnątrz", co sprzyja oddziaływaniom z reagentami takimi jak np. HCl, którego cząsteczka jest dipolem. Z tych względów węglowodory mające podwójne i potrójne wiązania uczestniczą w wielu reakcjach, którym nie ulegają alkany.

W cząsteczce etynu atom węgla jest związany z dwoma innymi atomami (węgla i wodoru) za pomocą dwóch zhybrydyzowanych orbitali. Jest to więc hybrydyzacja *sp*, w której biorą udziału dwa orbitale *p* każdego atomu węgla.

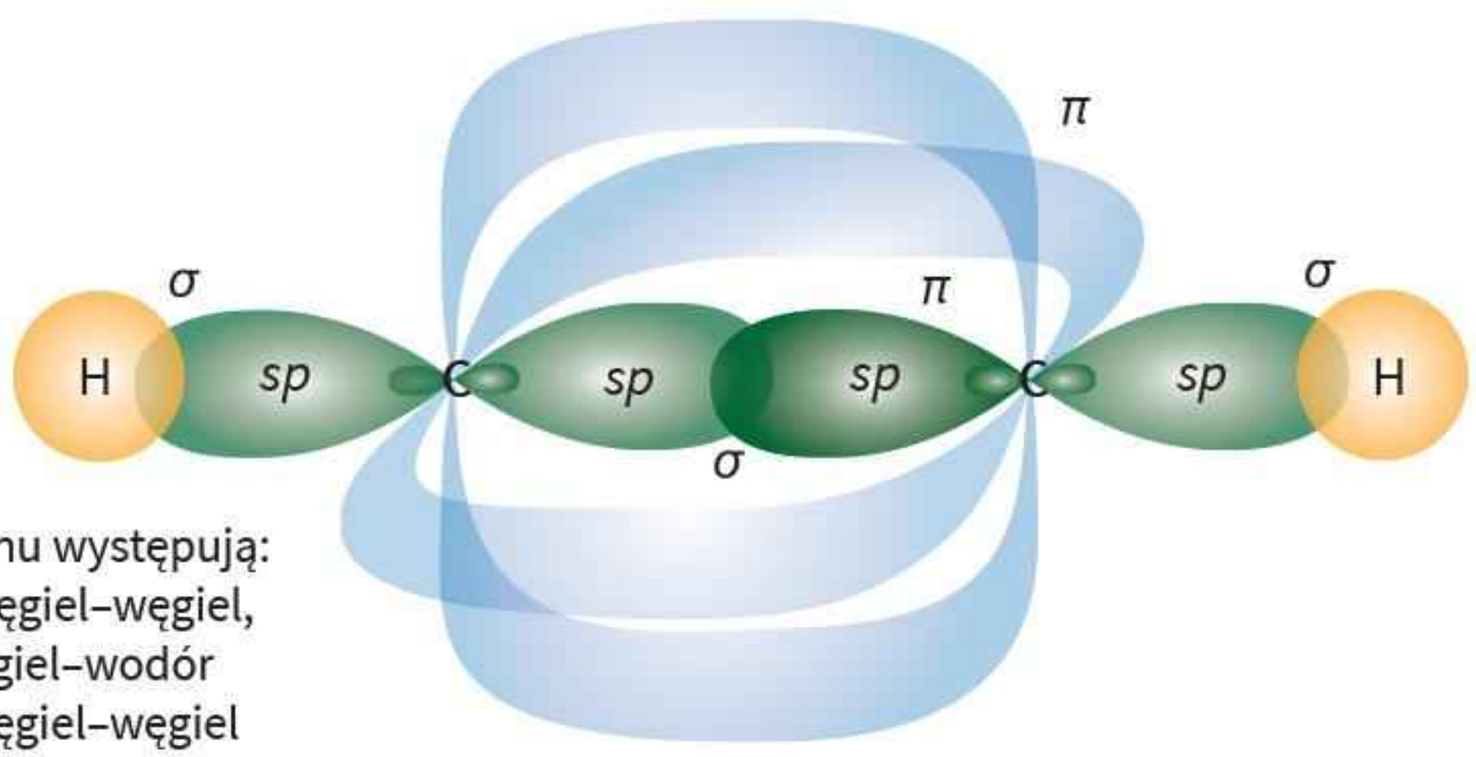
Elektrony walencyjne atomu węgla w stanie wzbudzonym:





▲ Model cząsteczki etynu

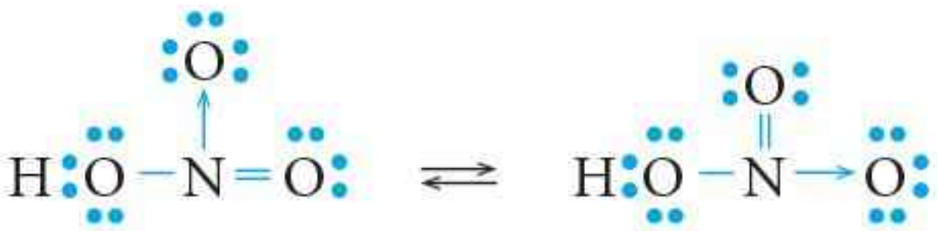
Elektrony zhybrydyzowanych orbitali tworzą wiązania σ C–C i C–H, a pary równoległych orbitali *p* nakładają się i tak powstają dwa wiązania π. W efekcie **potrójne wiązanie w alkinach C≡C składa się z jednego wiązania σ i dwóch wiązań π.**



▶ W cząsteczce etynu występują: jedno wiązanie σ węgiel–węgiel, dwa wiązania σ węgiel–wodór i dwa wiązania π węgiel–węgiel

WARTO WIEDZIEĆ

W wielu jonach i cząsteczkach podwójne wiązania nie mają ściśle określonego położenia; takie wiązania nazywa się **zdelokalizowanymi**. Mówiąc językiem potocznym, są one jednocześnie „trochę tu i trochę tam". Przykładem może być cząsteczka kwasu azotowego(V), w której między atomem azotu a atomami tlenu występuje wiązanie podwójne, tworzone przez dwie pary elektronowe, i wiązanie koordynacyjne, w którym bierze udział jedna para elektronowa. W rzeczywistości oba wiązania mają jednakową długość i energię, czyli są równocenne. Oznacza to, że podwójne wiązanie jest zdelokalizowane. Delokalizacja wiązań jest też nazywana rezonansem, a struktury o określonych, ale różnych położeniach podwójnego wiązania to **struktury rezonansowe**.

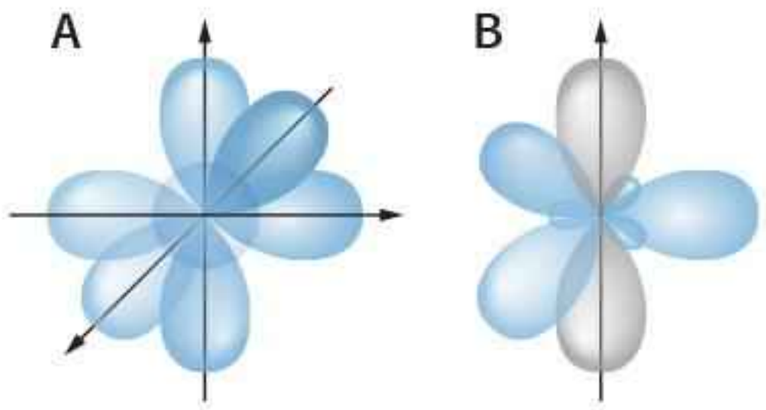


PODSUMOWANIE

- Do opisu wiązań w cząsteczkach – zamiast orbitali atomowych *s* i *p* powłoki walencyjnej – stosuje się utworzone przez ich „wymieszanie" równocenne orbitale o innych kształtach. Jest to **hybrydyzacja orbitali atomowych**.
- W cząsteczkach liniowych występuje **hybrydyzacja *sp***, w płaskich trójkątnych – ***sp*²**, a w tetraedrycznych – ***sp*³**.
- **Wiązania wielokrotne** składają się z jednego wiązania σ i jednego lub dwóch wiązań π.
- **Wiązanie σ** powstaje z orbitali atomowych *s*, p_x (orbital *p* umiejscowiony na osi cząsteczki) lub z orbitali zhybrydyzowanych i charakteryzuje się zwiększoną gęstością elektronową na osi łączącej jądra.
- **Wiązania π** tworzą się z orbitali atomowych *p*, które nie leżą na osi cząsteczki. Maksimum gęstości elektronowej znajduje się poza osią łączącą jądra, po obu jej stronach.

PYTANIA I ZADANIA

1. Określ, jakie typy hybrydyzacji można przypisać orbitalom atomu azotu w cząsteczkach NH_3 i HNO_3.
2. Określ rodzaj hybrydyzacji orbitali walencyjnych atomów węgla oraz liczbę wiązań σ i π w cząsteczkach CO_2 i HCOOH.
3. Podaj liczby wiązań σ i π w cząsteczce butadienu o wzorze $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$.
4. Narysuj w zeszycie wzór węglowodoru, w którego cząsteczce są 3 wiązania π i 10 wiązań σ.
5. Rysunki obok przedstawiają układ orbitali walencyjnych atomu węgla. Wyjaśnij, na czym polega różnica w strukturze orbitali pokazanych na rysunkach A i B. Opisz wszystkie te orbitale odpowiednimi symbolami.





21. Oddziaływania międzycząsteczkowe

- Cząsteczki, które są dipolami
- Wiązania wodorowe
- Wzajemne przyciąganie cząsteczek, które nie są dipolami

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o strukturze wody i lodu.

Cząsteczki, które są dipolami

Właściwości związków, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane, w znacznym stopniu zależą od kształtu cząsteczek. Cząsteczki dwuatomowe są zawsze liniowe, więc jeżeli mają spolaryzowane wiązania, to są **dipolami**. Przykładem mogą być fluorowcowodory: HF, HCl, HBr i HI.

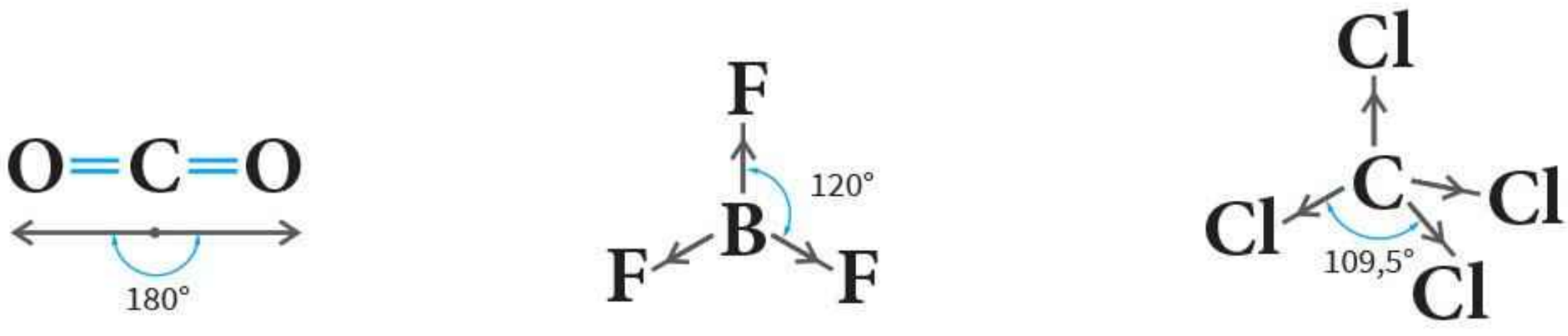


▲ Cząsteczki fluorowcowodorów są dipolami

Po stronie atomu fluorowca znajduje się ujemny koniec dipola, a po stronie atomu wodoru – dodatni. O takich substancjach mówi się, że są **polarne**.

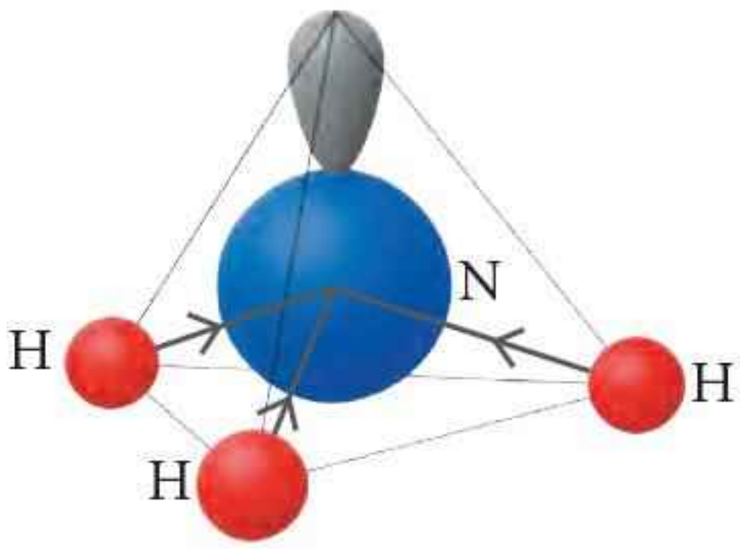
Dipol elektryczny jest to układ dwóch ładunków o przeciwnych znakach, znajdujących się w pewnej odległości od siebie.

Cząsteczki, w których występują wiązania spolaryzowane, mogą być dipolami, jeżeli mają taki kształt, że działanie dipoli wzajemnie się nie znosi. Jeżeli cząsteczka trójatomowa jest liniowa, tak jak CO_2, to dipole odpowiadające wiązaniom (np. C=O) są dokładnie przeciwnie skierowane. Gęstość elektronowa na obu końcach cząsteczki jest większa niż w środku, więc nie jest ona dipolem. Efekty polaryzacji wiązań wzajemnie się znoszą również w płaskiej cząsteczce czteroatomowej, takiej jak BF_3, lub w tetraedrycznej, jaką jest np. CCl_4.

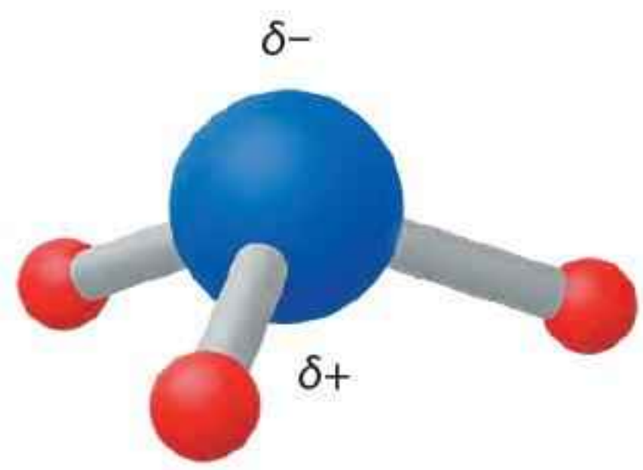


▲ Takie cząsteczki nie są dipolami, mimo że występujące w nich wiązania są spolaryzowane

Inaczej wygląda struktura amoniaku, którego cząsteczki mają kształt piramidy. Na atomie azotu, tam gdzie znajduje się wolna para elektronowa, jest większa gęstość ładunku ujemnego niż po stronie atomów wodoru. **Cząsteczki amoniaku są więc dipolami.**

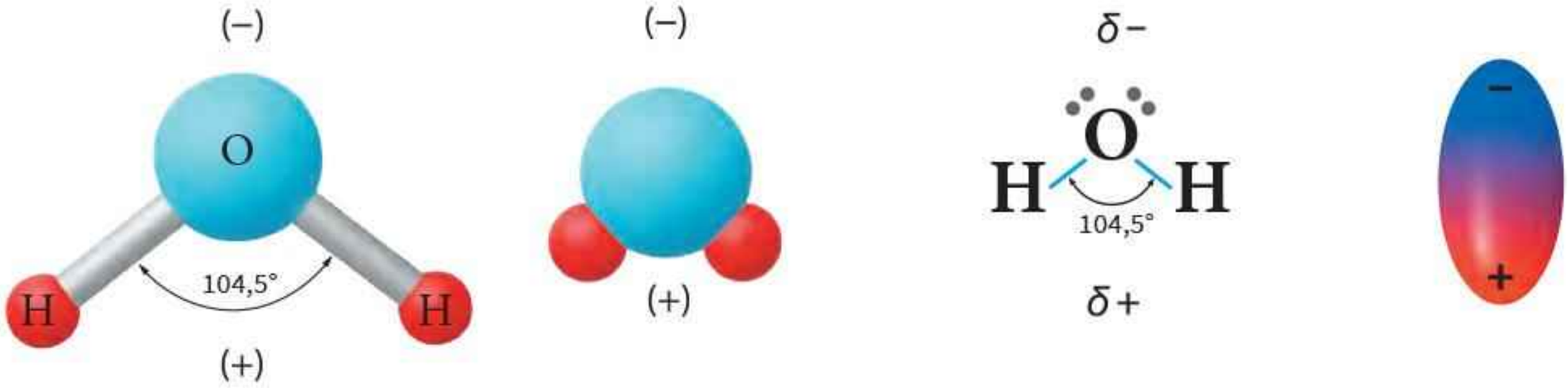


▲ Cząsteczka amoniaku jest dipolem



▲ Rozkład ładunku w cząsteczce amoniaku

Jeszcze silniejszy charakter dipolowy mają **cząsteczki wody.** Wyższa elektroujemność tlenu niż azotu sprawia, że wiązania O–H są w większym stopniu spolaryzowane niż wiązania N–H, a ponadto atom tlenu ma dwie wolne pary elektronowe. Dipole wody są przedstawiane za pomocą różnych schematów i modeli, z których każdy w jakimś stopniu odzwierciedla rzeczywistą strukturę cząsteczki.



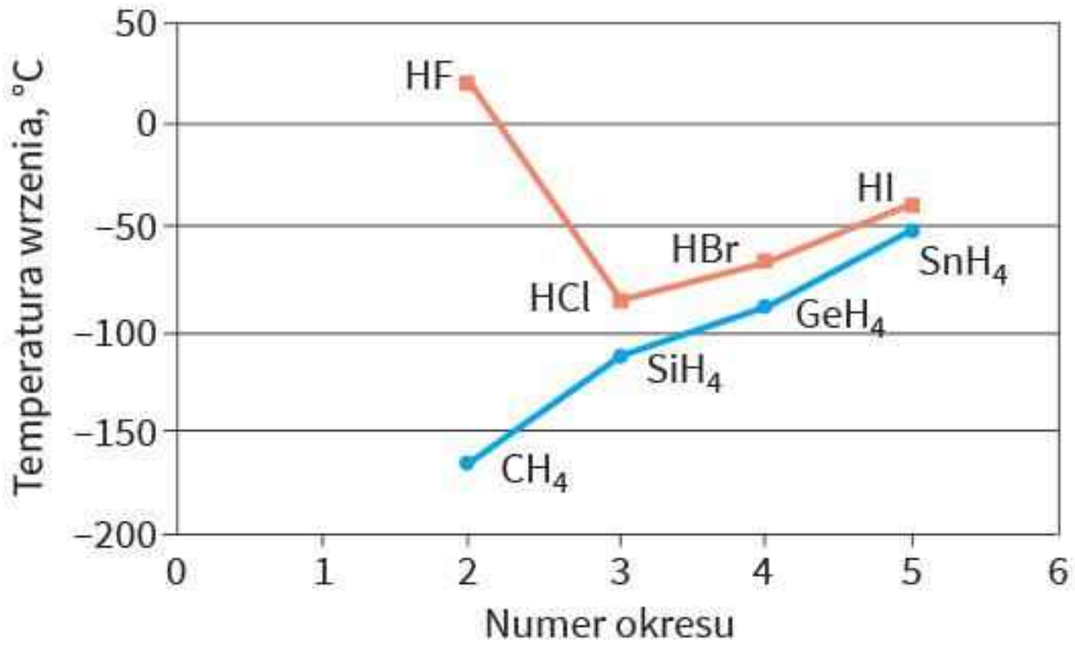
▲ Różne sposoby przedstawiania dipoli wody

Wiadomo, że **ładunki elektryczne o przeciwnych znakach przyciągają się, a ładunki o jednakowych znakach się odpychają, zatem cząsteczki będące dipolami mogą się przyciągać albo odpychać w zależności od wzajemnej orientacji.** Przyciągają się, gdy są tak ustawione, że bliżej siebie są ładunki cząstkowe o różnych znakach, a odpychają wtedy, gdy bliżej siebie są ładunki cząstkowe o takich samych znakach. Cząsteczki będące dipolami ustawiają się względem siebie tak, żeby pojawiło się między nimi przyciąganie, bo jest to bardziej korzystne energetycznie. Jest to tzw. **oddziaływanie dipol–dipol.** Dzięki niemu woda, mimo że składa się z bardzo małych i lekkich cząsteczek, jest cieczą i to o stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia.

Dipolowy charakter cząsteczek wody sprawia również, że jest ona dobrym rozpuszczalnikiem dla innych substancji polarnych, takich jak chlorowodór czy amoniak, oraz jonowych, np. soli. Należy jednak zaznaczyć, że oddziaływanie elektrostatyczne dipoli, chociaż bardzo ważne, nie jest najsilniejszym oddziaływaniem międzycząsteczkowym. Jest nim natomiast, również obecne w wodzie, tzw. **wiązanie wodorowe**.

Wiązania wodorowe

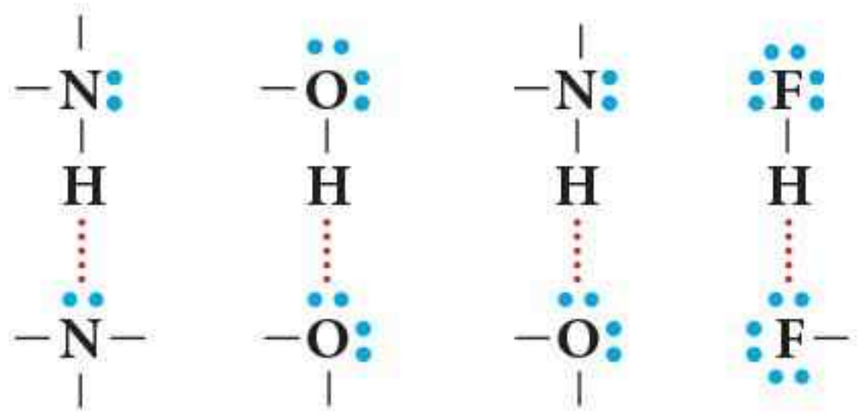
Poniższy wykres przedstawia zmiany temperatury wrzenia wodorków pierwiastków 14. i 17. grupy ze wzrostem numeru okresu.



▲ Porównanie wartości temperatury wrzenia wodorków pierwiastków grup 14. i 17.

Jeżeli pominąć HF, można powiedzieć, że krzywe mają podobny przebieg i zgodnie z przewidywaniem wartości temperatury wrzenia są wyższe dla substancji dipolowych (HCl, HBr, HI). Natomiast przyczyną ogromnej różnicy temperatury wrzenia chlorowodoru i fluorowodoru jest zdolność cząsteczek HF do tworzenia wiązań wodorowych.

Wiązanie wodorowe może powstać między cząsteczkami, jeżeli:
- w jednej z cząsteczek znajduje się atom wodoru związany z małym atomem pierwiastka o dużej elektroujemności, czyli z atomem tlenu, azotu lub fluoru;
- w drugiej cząsteczce znajduje się atom z wolną parą elektronową.



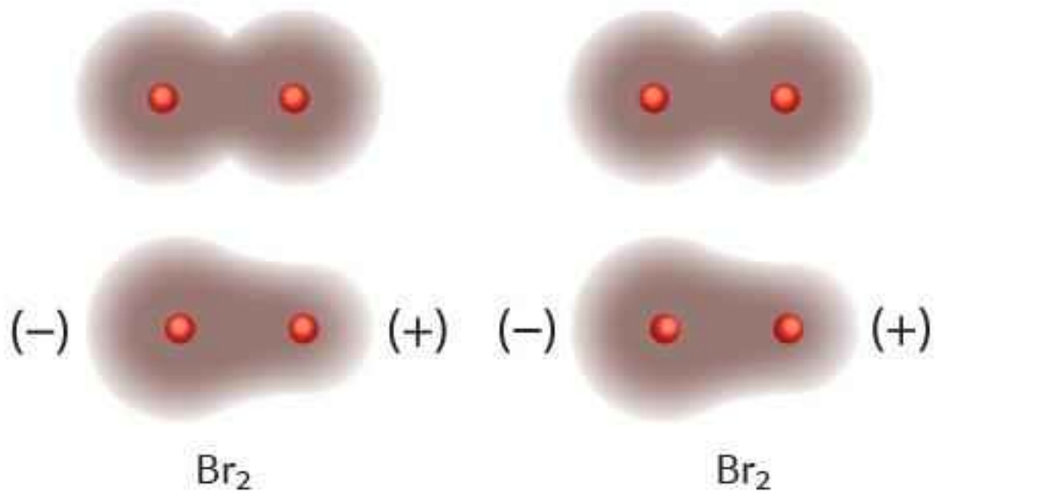
▲ Kreską oznacza się wiązanie kowalencyjne, kropkami – wiązanie wodorowe

Atom elektroujemnego pierwiastka przyciąga wspólną parę elektronową, tak że na atomie wodoru, który nie ma wewnętrznych powłok elektronowych, pojawia się cząstkowy ładunek dodatni. Atom wodoru „nawiązuje kontakt" z inną cząsteczką w celu uzupełnienia brakującego ładunku ujemnego za pomocą wolnej pary elektronowej należącej do jednego z jej atomów. **Wiązanie wodorowe jest więc oddziaływaniem międzycząsteczkowym bardzo podobnym do wiązania koordynacyjnego.** O ile jednak wiązanie koordynacyjne może powstawać między atomami różnych pierwiastków (np. między tlenem a azotem), to w wiązaniu międzycząsteczkowym akceptorem pary elektronowej może być tylko atom wodoru – stąd nazwa „wiązanie wodorowe". Głównym czynnikiem stabilizującym wiązanie wodorowe jest przyciąganie elektrostatyczne korzystnie ustawionych dipoli.

Wzajemne przyciąganie cząsteczek, które nie są dipolami

Znane są substancje, których cząsteczki nie są dipolami, a ciekły lub stały stan skupienia wskazuje na istnienie oddziaływań łączących te cząsteczki. Przykładami takich substancji mogą być wśród pierwiastków brom i jod, a wśród związków chemicznych – węglowodory.

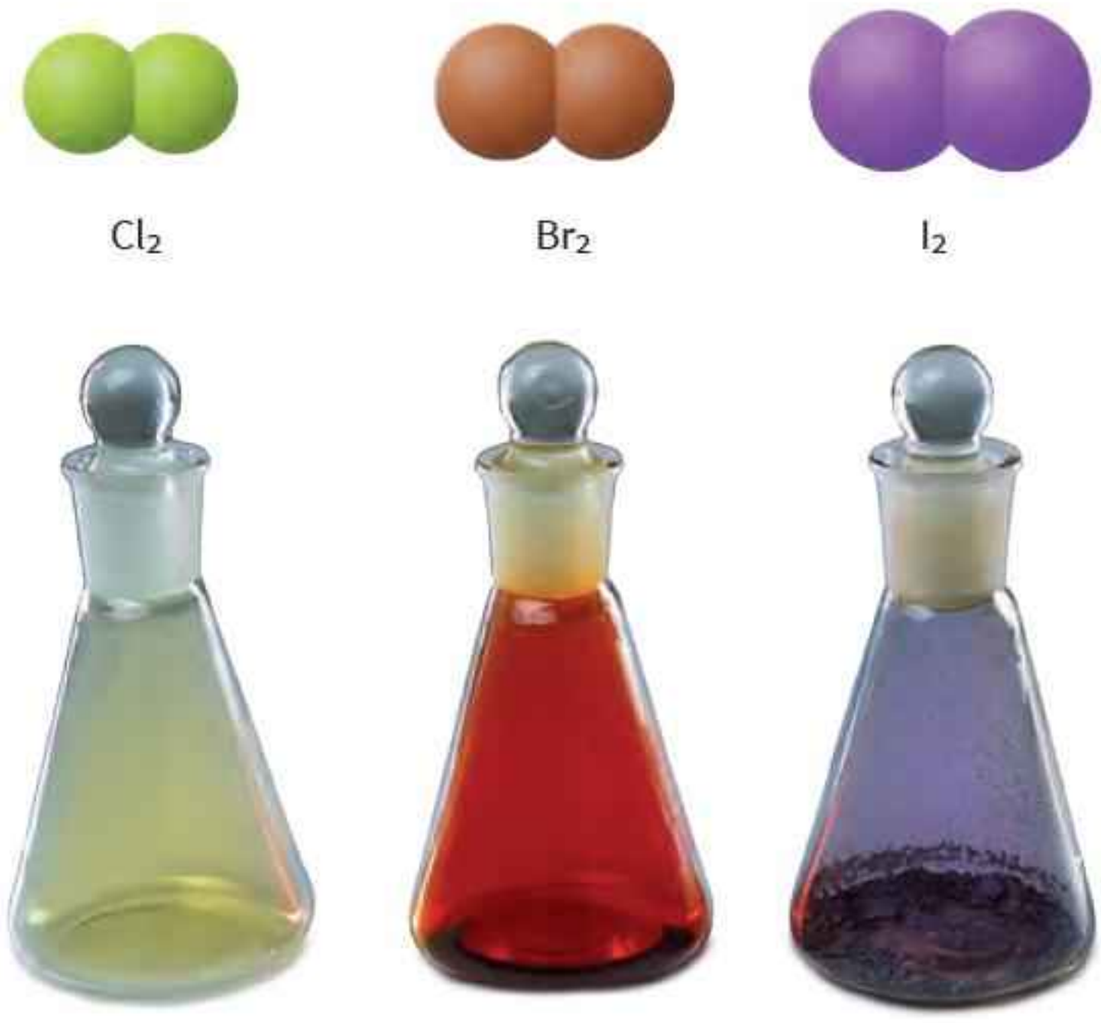
W cząsteczce Br_2 atomy są połączone czystym wiązaniem kowalencyjnym, czyli uwspólnione elektrony w takim samym stopniu należą do obu atomów bromu. Ponieważ jednak **elektrony są w nieustannym ruchu, ich przemieszczanie się powoduje powstawanie chwilowych dipoli, które na sąsiednich cząsteczkach Br_2 indukują kolejne dipole – i wtedy między cząsteczkami pojawia się przyciąganie.** Taka sytuacja jest korzystna, gdyż przyciągające się cząsteczki mają w sumie niższą energię, niż miałyby, gdyby ze sobą nie oddziaływały. Ten rodzaj oddziaływania występuje między dowolnymi cząsteczkami, a nawet między pojedynczymi atomami, dzięki czemu możliwe jest np. skroplenie gazów szlachetnych.



▲ Gdy cząsteczki stają się dipolami, pojawia się między nimi przyciąganie, które skutkuje obniżeniem energii układu

Przesunięcie chmury elektronowej prowadzące do przyciągania cząsteczek jest tym łatwiejsze, im jest ona większa. Na przykład wśród chlorowców w normalnych warunkach chlor jest gazem, brom cieczą, a jod ciałem stałym, gdyż atom chloru zawiera trzy powłoki elektronowe, atom bromu cztery, a jodu pięć.

W węglowodorach oddziaływania przyciągające pojawiają się między poszczególnymi fragmentami sąsiadujących ze sobą cząsteczek i przyciąganie to się sumuje. Dlatego im dłuższy jest łańcuch, tym oddziaływanie silniejsze. Przejawia się to stopniowym wzrostem wartości temperatury wrzenia w szeregach homologicznych. Rozgałęzienie łańcucha węglowodoru utrudnia zbliżenie się do siebie całych cząsteczek, więc oddziaływanie międzycząsteczkowe jest w takich związkach słabsze i temperatury wrzenia odpowiednio niższe.

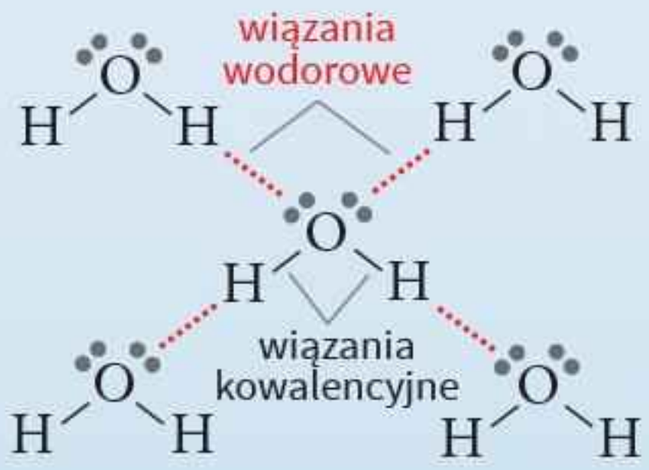


▲ Oddziaływania między cząsteczkami fluorowców są tym silniejsze, im większy jest promień atomu

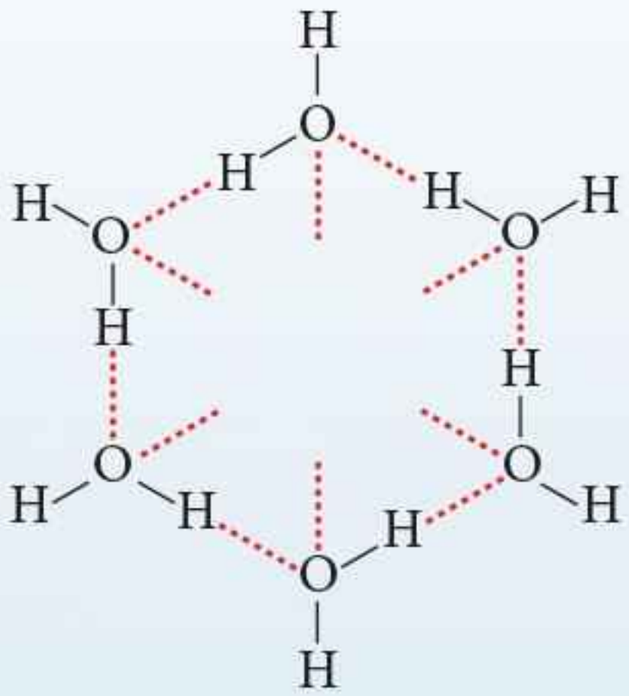
Wpływ wiązań wodorowych na właściwości wody

Woda ma wyjątkową zdolność do tworzenia wiązań wodorowych, gdyż każda jej cząsteczka zawiera dwa atomy wodoru związane z atomem tlenu, który ma ponadto dwie wolne pary elektronowe.

Cząsteczka wody może utworzyć aż cztery wiązania z sąsiednimi cząsteczkami, jako „podwójny" donor i „podwójny" akceptor par elektronowych. W ten sposób powstaje struktura krystaliczna lodu, który ma znaczną twardość.



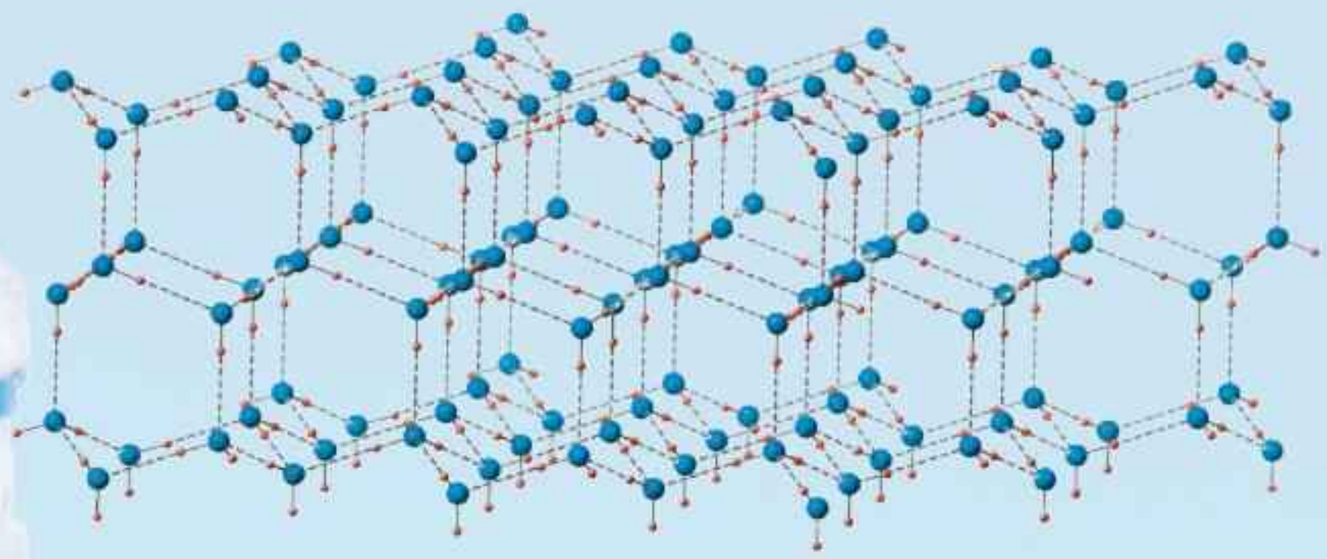
Fakt, że gęstość lodu jest nieco mniejsza od gęstości wody, umożliwia przetrwanie życia w zbiornikach wodnych w bardzo niskiej temperaturze. Lód unosi się na powierzchni i chroni głębsze warstwy wody przed zamarzaniem.



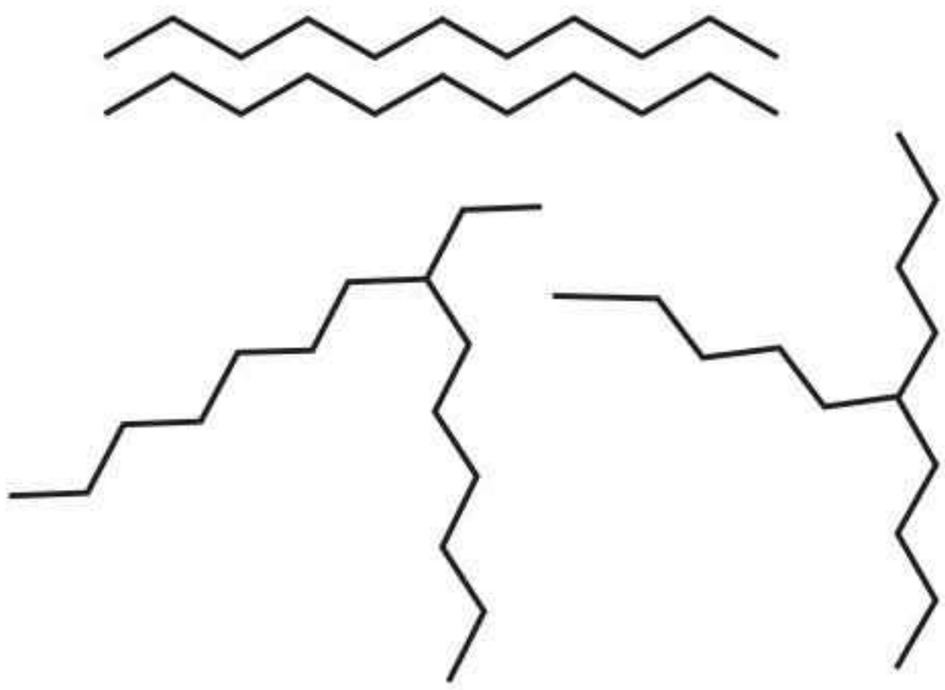
W krysztale lodu można wyróżnić warstwy utworzone z powyginanych sześcioczłonowych pierścieni, w narożach których znajdują się atomy tlenu. Taka struktura nosi nazwę „heksagonalnej” i znajduje swoje odzwierciedlenie w symetrii płatków śniegu, która jest widoczna gołym okiem.



Ważną cechą struktury lodu jest stosunkowo duży rozmiar luk w sieci krystalicznej. Topnienie lodu polega na częściowym zrywaniu wiązań wodorowych, w wyniku czego niektóre cząsteczki wody są uwalniane i wypełniają istniejące luki. Dlatego podczas topnienia lodu objętość się zmniejsza, a gęstość rośnie. Z kolei krzepnięcie wody powoduje wzrost jej objętości. Taki kierunek zmian objętości (a zatem i gęstości) wody ma różne konsekwencje.



Zamarzająca woda powoduje pękanie rur i niszczenie nawierzchni dróg. Znacznie ważniejszy jest jednak pozytywny aspekt tego zjawiska – gdy woda zamarza w szczelinach skał, powoduje ich kruszenie, co prowadzi do powstawania gleby.



▲ Cząsteczki o rozgałęzionych łańcuchach nie mogą się zbliżyć do siebie tak jak cząsteczki *n*-alkanów

Tabela 21.1. Temperatura wrzenia węglowodorów

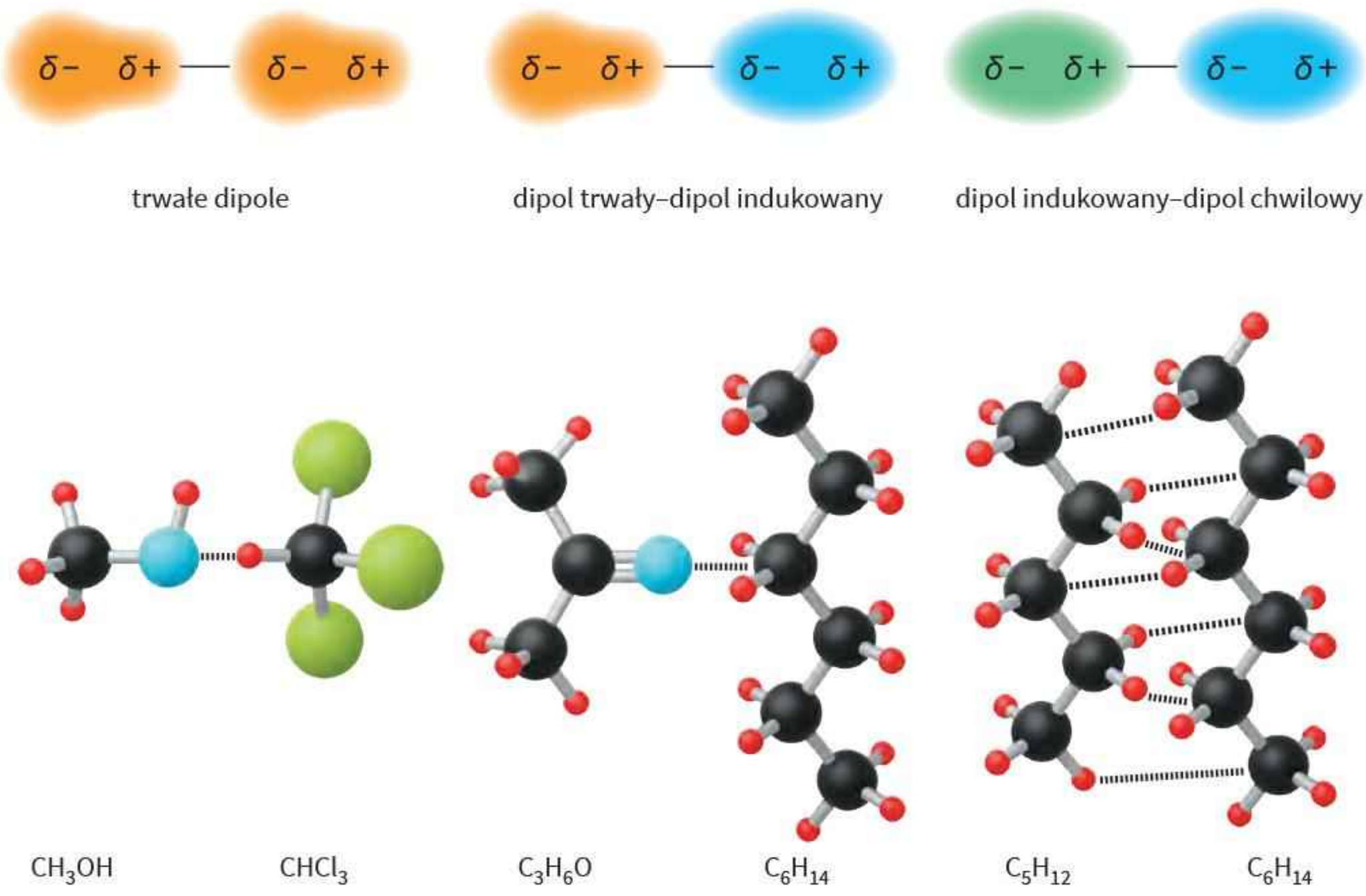
Nazwa systematyczna	Temperatura wrzenia
pentan	36 °C
2-metylobutan	28 °C
2,2-dimetylopropan	10 °C

Opisane oddziaływania międzycząsteczkowe są nazywane **siłami Londona** lub **siłami dyspersyjnymi**, ale można je też nazwać oddziaływaniem typu dipol chwilowy–dipol indukowany.

Oddziaływania międzycząsteczkowe, w których biorą udział dipole, nazywa się **siłami van der Waalsa**.

Trwałe dipole mogą indukować ładunki elektryczne na sąsiadujących z nimi obojętnych cząsteczkach, w wyniku czego pojawiają się dipole indukowane. Do oddziaływań van der Waalsa można więc zaliczyć przyciąganie:

- trwałych dipoli,
- dipola trwałego i indukowanego,
- dipola chwilowego i indukowanego.

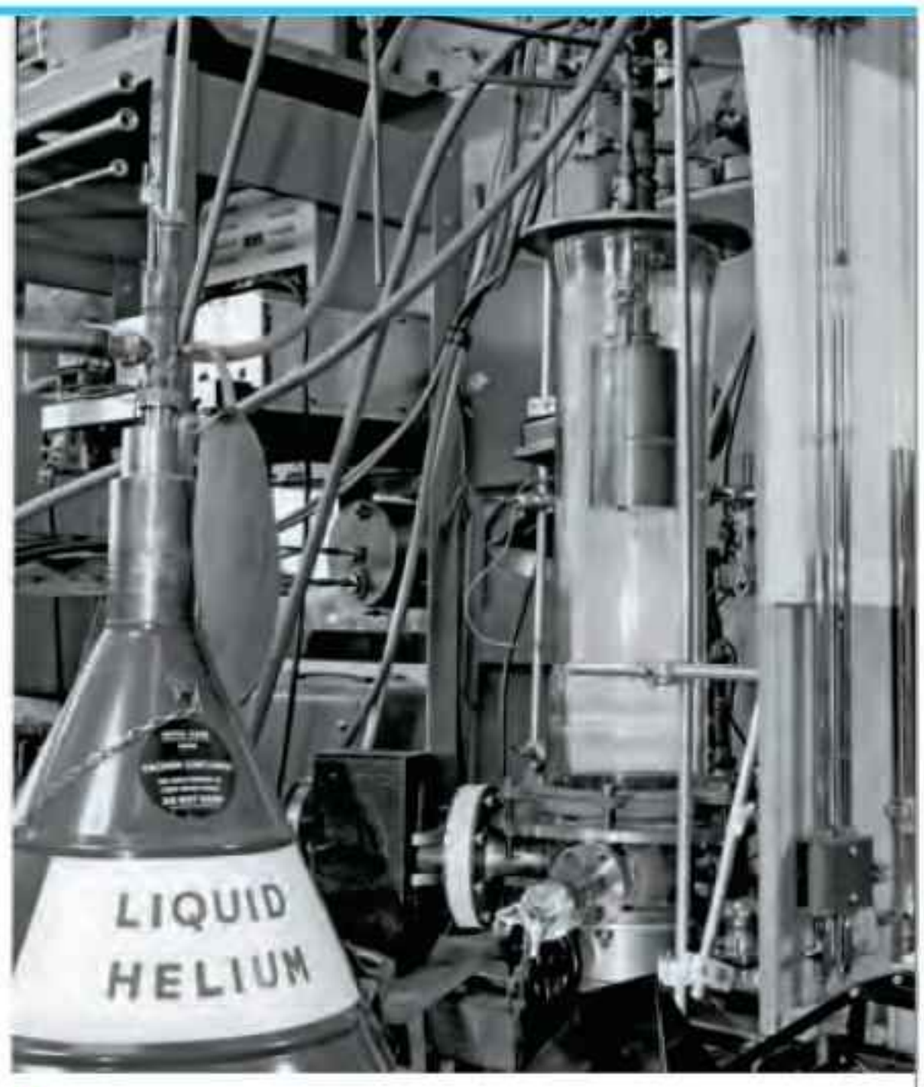


▲ Oddziaływania van der Waalsa między różnymi cząsteczkami

WARTO WIEDZIEĆ

Fakt, że oddziaływania typu dipol chwilowy–dipol indukowany są tym silniejsze, im większy jest atom, znajduje odzwierciedlenie w zależności temperatury wrzenia helowców od promienia ich atomów. Z danych zamieszczonych w tabeli wynika, że najłatwiej można skroplić ksenon, a najtrudniej hel.

Pierwiastek	Promień atomu, nm	Temperatura wrzenia, K
hel	0,032	4,2
neon	0,069	27,1
argon	0,097	87,3
krypton	0,110	120
ksenon	0,130	165



▲ Pompa do ciekłego helu służącego jako chłodziwo w spektrometrach NMR

PODSUMOWANIE

- **Cząsteczki dwuatomowe**, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane, mają charakter dipoli. **Cząsteczki kilkuatomowe**, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane, mogą być dipolami, jeżeli mają odpowiedni kształt. Między takimi cząsteczkami (przy ich odpowiednim ustawieniu względem siebie) występują przyciągające oddziaływania dipol–dipol.
- **Wiązanie wodorowe** powstaje między cząsteczkami, z których jedna ma atom z wolną parą elektronową, a w drugiej znajduje się atom wodoru związany z małym, silnie elektroujemnym atomem (azotu, tlenu lub fluoru).
- Atomy lub cząsteczki przyciągają się, gdy w wyniku deformacji ich chmur elektronowych stają się „chwilowymi” dipolami. Są to tzw. oddziaływania dyspersyjne.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wskaż, która z substancji tworzy cząsteczki będące dipolami: CS_2, CH_3F, SO_3.
2. Wyjaśnij, dlaczego temperatury wrzenia alkoholi są wyższe od temperatur wrzenia węglowodorów o podobnych masach molowych.
3. Wyjaśnij, dlaczego skroplenie argonu jest łatwiejsze (przebiega w wyższej temperaturze) niż skroplenie helu.
4. Rozpuszczenie soli (np. NaCl) w wodzie destylowanej powoduje, że zmienia się jej temperatura topnienia oraz temperatura wrzenia. Określ kierunek tych zmian i wyjaśnij ich przyczynę. Weź pod uwagę oddziaływania międzycząsteczkowe, które nie występują w czystej wodzie, a pojawiają się po dodaniu do niej soli.

Atomy pierwiastków tworzą wiązania,

dzięki czemu ich powłoki walencyjne osiągają konfiguracje gazów szlachetnych.

PIERWIASTKI

metale

Charakterystyka: połysk metaliczny, kowalność, dobre przewodnictwo ciepła, przewodnictwo elektryczności. Ich atomy tworzą **wiązania metaliczne**.

niemetale

Charakterystyka: zróżnicowany stan skupienia, brak wspólnych cech. Ich atomy tworzą **wiązania kowalencyjne**.

Wpływ struktury na właściwości niemetali

Pierwiastki	Struktura	Właściwości
chlor, tlen, azot	cząsteczki dwuatomowe, wiązania pojedyncze, podwójne, potrójne	gazy o zróżnicowanej reaktywności
siarka	cząsteczki S_8, wiązania pojedyncze	ciało stałe, kruche, niewysoka temperatura topnienia
fosfor biały	cząsteczki P_4, wiązania pojedyncze	ciało stałe, miękkie, niewysoka temperatura topnienia
diament	każdy atom połączony pojedynczym wiązaniem z czterema sąsiednimi atomami	ciało stałe, bardzo twarde, bardzo wysoka temperatura topnienia

Elektroujemność (*E*)

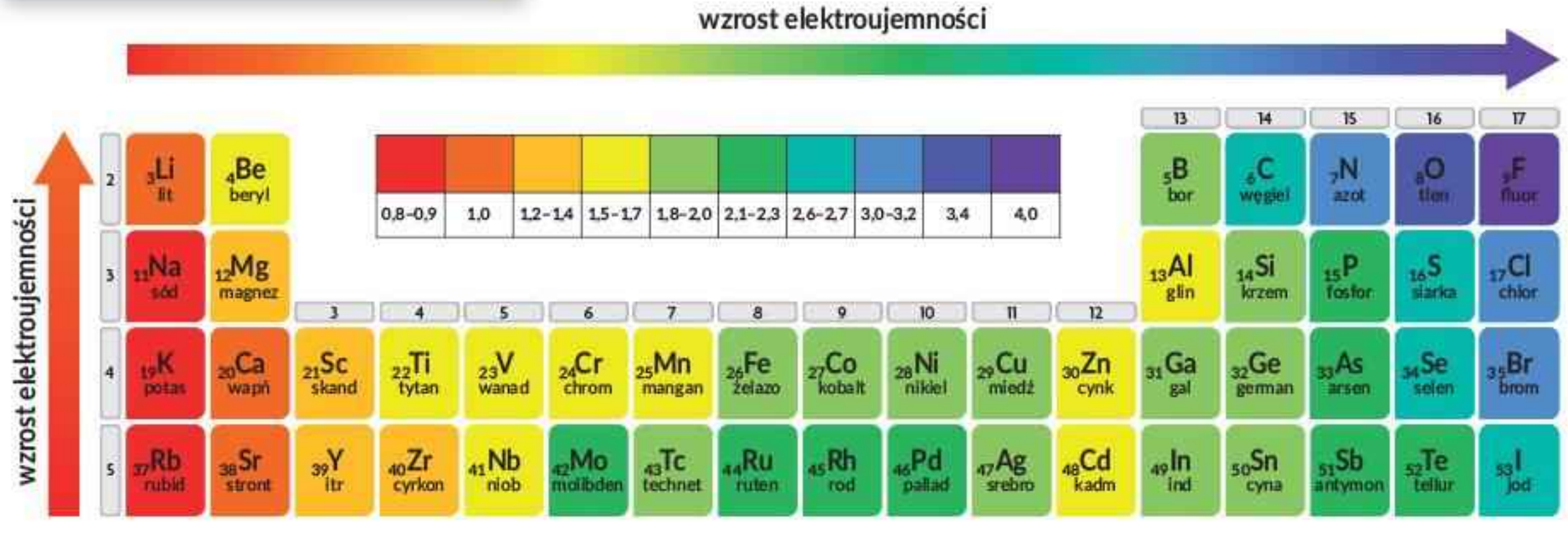
jest miarą zdolności atomów pierwiastka do przyłączania elektronów.

Różnica elektroujemności

$\Delta E < 0{,}4$
wiązanie kowalencyjne
np. CH_3-CH_3

$0{,}4 \leqslant \Delta E \leqslant 1{,}7$
wiązanie kowalencyjne spolaryzowane
np. H ◄ Cl

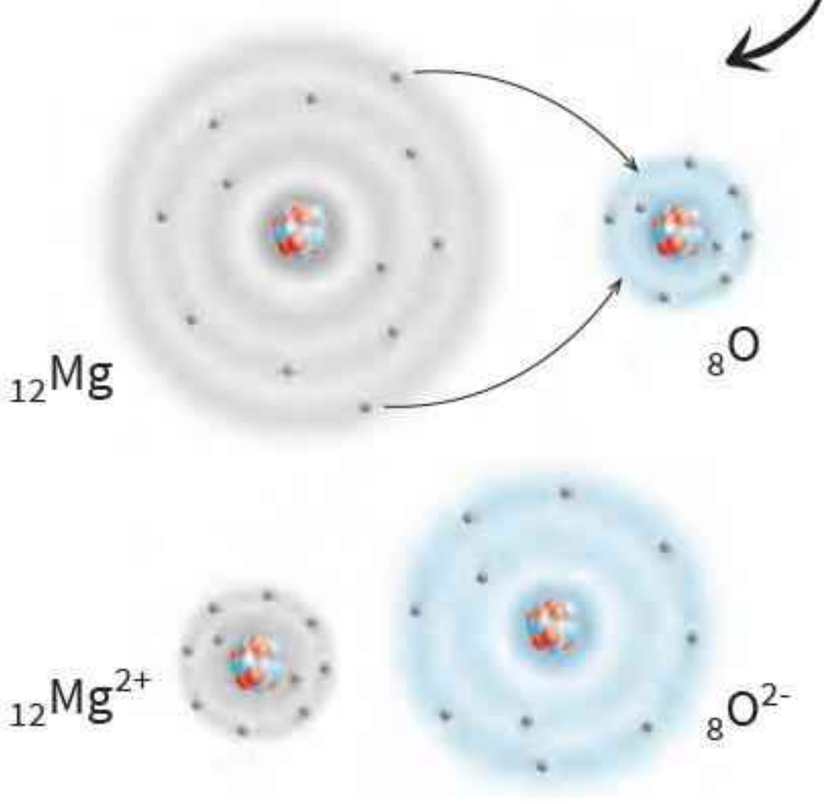
$\Delta E > 1{,}7$
wiązanie jonowe
np. Na^+Cl^-



Zależność właściwości związków chemicznych od rodzaju wiązań

Cechy związków jonowych:
stały stan skupienia, wysoka temperatura topnienia, brak przewodnictwa elektryczności w stanie stałym, przewodnictwo elektryczności po stopieniu lub rozpuszczeniu w wodzie.

tworzenie wiązania jonowego w MgO

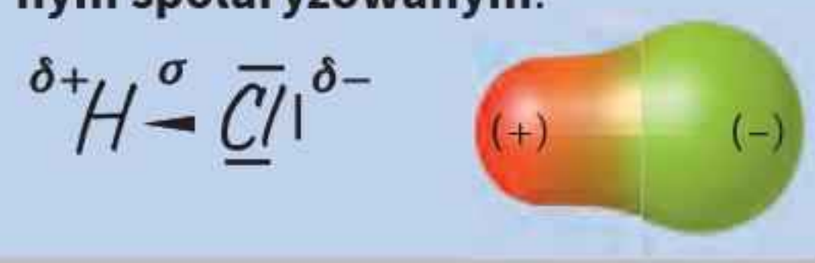




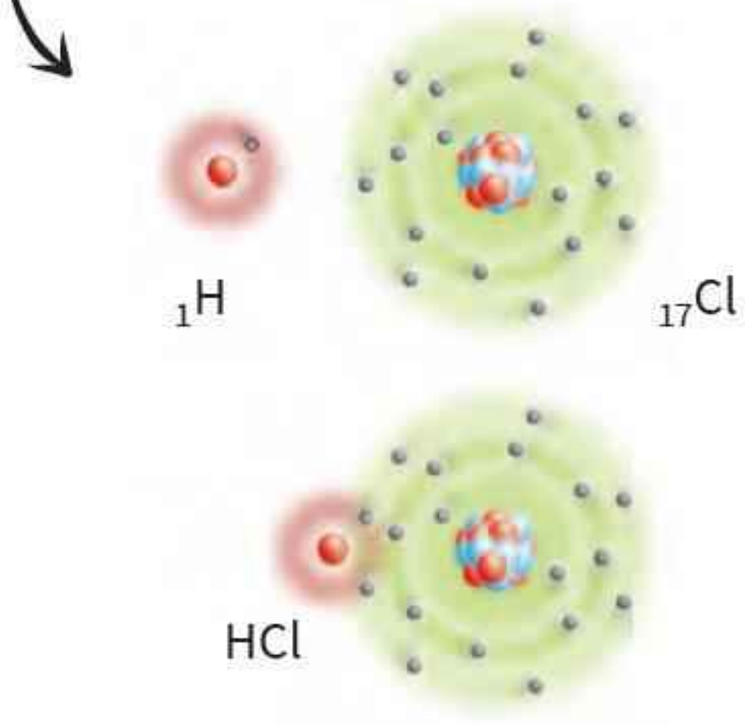
W krysztale MgO występują wiązania jonowe.

Cechy związków kowalencyjnych:
zróżnicowany stan skupienia, brak wspólnych cech.

Jeśli wspólna para elektronowa jest przesunięta w kierunku pierwiastka o wyższej elektroujemności, to wiązanie nazywamy **kowalencyjnym spolaryzowanym**.

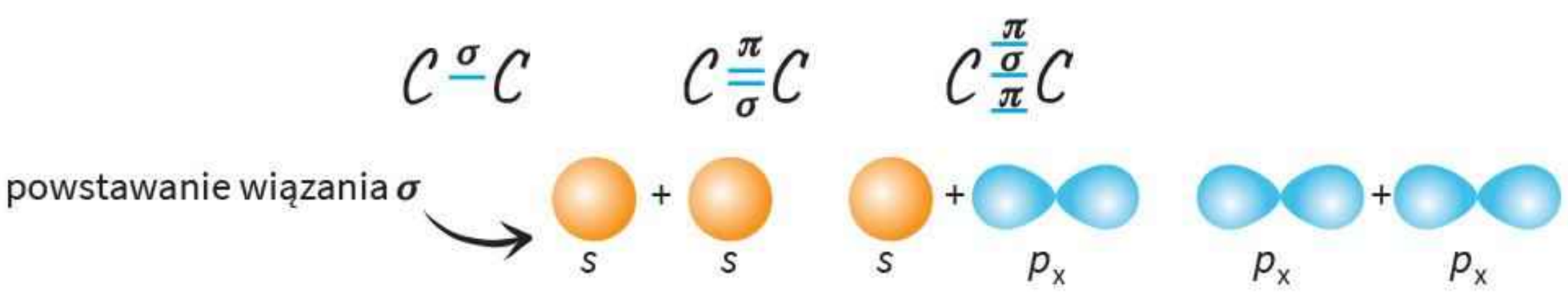


tworzenie wiązania kowalencyjnego spolaryzowanego w HCl



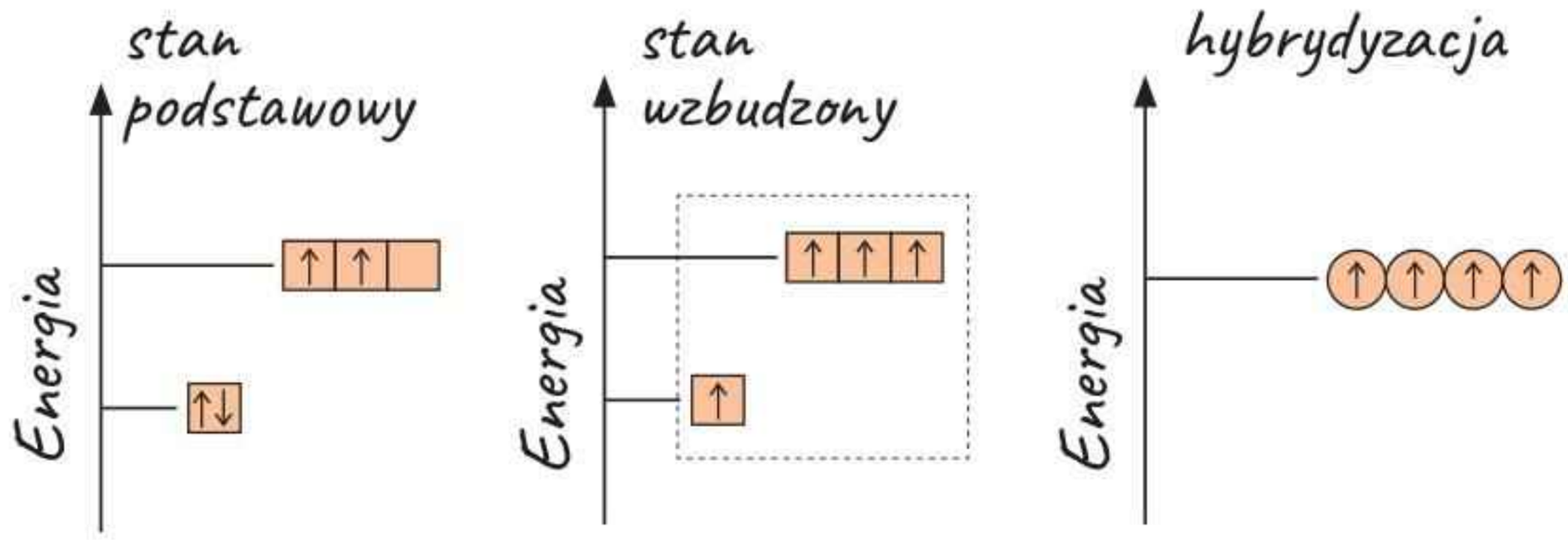
W cząsteczce HCl występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane.

Wiązania pojedyncze i wielokrotne

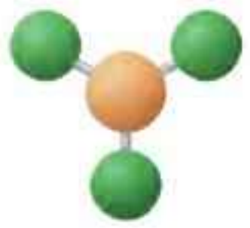
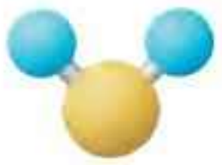


Hybrydyzacja

orbitali atomowych może być w uproszczeniu przedstawiona jako tworzenie orbitali równocennych z orbitali o różnych kształtach (np. ***s*** i ***p***).



Geometria prostych cząsteczek

L_p	L_x	L_w	Geometria orbitali Hybrydyzacja	Kształt cząsteczki	Model cząsteczki	Przykład
2	2	0	liniowa *sp* 	liniowa		CO_2
3	3	0	trygonalna sp^2 	płaska, trójkątna		BF_3
	2	1		kątowa		SO_2
4	4	0	tetraedryczna sp^3 	tetraedr (czworościan foremny)		CH_4
	3	1		piramida trójkątna		NH_3
	2	2		kątowa		H_2O

L_p – liczba przestrzenna L_x – liczba podstawników L_w – liczba wolnych par elektronowych

1. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Elektrony walencyjne w metalach gromadzą się na powierzchni, dzięki czemu pierwiastki te są przewodnikami prądu elektrycznego.	**P**	**F**
2.	Wiązanie metaliczne polega na tym, że każdy atom tworzy wspólne pary elektronowe z otaczającymi go atomami.	**P**	**F**
3.	W metalach elektrony walencyjne tworzą wspólną chmurę ładunku ujemnego, która może przemieszczać się w polu elektrycznym.	**P**	**F**

2. W niektórych solach kation i anion mają konfigurację elektronową tego samego gazu szlachetnego.
Podaj po jednym przykładzie takich soli, w których oba jony mają konfiguracje: Ne, Ar, Kr.

3. Spośród przedstawionych niżej wzorów cząsteczek wybierz te, w których liczba wiązań σ jest większa niż liczba wiązań π, i napisz w zeszycie ich wzory elektronowe.

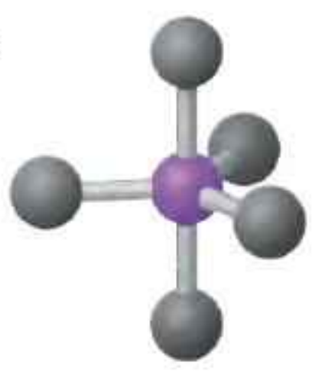
CO_2, C_2H_2, N_2, C_2H_4, HNO_3

4. Wskaż w tabeli wiersz z poprawnym przyporządkowaniem substancji do rodzaju wiązań.

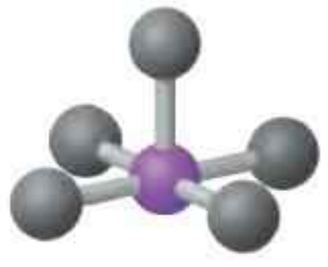
	Kowalencyjne	Jonowe	Kowalencyjne spolaryzowane
A	O_3	CsBr	SO_2
B	NH_3	H_2S	H_2O
C	N_2	$AlBr_3$	HCl
D	Cl_2	HCl	NO

5. Fluorowce tworzą między sobą oraz z innymi niemetalami związki kowalencyjne, np. ClF_5 i PCl_5.
Ustal, czy cząsteczki wymienionych związków mają taką samą geometrię i opisz ich kształt. Możesz odwołać się do podanych modeli I. i II.

I.



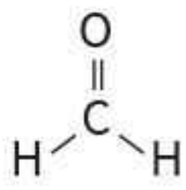
II.



6. Minerał korund, którego głównym składnikiem jest tlenek glinu Al_2O_3, ma twardość niewiele mniejszą od diamentu i również bardzo wysoką temperaturę topnienia.
Wyjaśnij, czy podobieństwo tych właściwości świadczy o występowaniu tego samego typu wiązań w kryształach korundu i diamentu.

7. **Wyjaśnij, dlaczego metale są przewodnikami prądu elektrycznego zarówno w stanie stałym, jak i stopionym, a sole tylko w stanie stopionym lub w roztworze.**

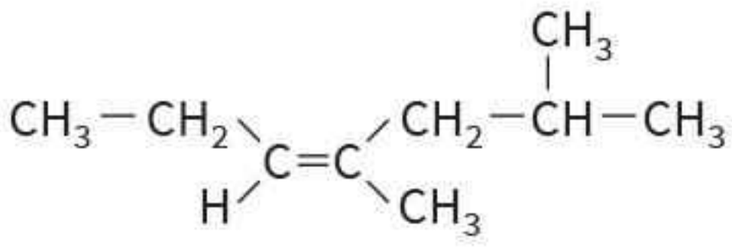
8. Przeanalizuj strukturę cząsteczek metanu CH_4, metanolu CH_3OH i metanalu (wzór obok) pod kątem możliwości występowania oddziaływań dipolowych oraz wiązań wodorowych. **Uszereguj te substancje według wzrastającej lotności i uzasadnij swoją odpowiedź.**



9. **Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.**

1.	Jeżeli atom centralny ma dwa podstawniki i dwie wolne pary elektronowe, to cząsteczka jest liniowa, a wolne pary elektronowe są symetrycznie rozmieszczone po dwóch stronach atomu centralnego.	**P**	**F**
2.	Orbitalom walencyjnym atomu azotu w cząsteczce kwasu azotowego(V) można przypisać hybrydyzację sp^3.	**P**	**F**
3.	Kąt między wiązaniami H—O—H w wodzie jest mniejszy niż kąt między wiązaniami H—C—H w metanie, ponieważ atom tlenu ma wolne pary elektronowe, które odpychają się silniej niż pary wiążące.	**P**	**F**

10. **Przerysuj tabelę do zeszytu i ją uzupełnij. Wpisz dane dotyczące cząsteczki węglowodoru opisanego poniższym wzorem.**



Liczba wiązań		Liczba atomów węgla, którym można przypisać hybrydyzację		
σ	π	sp	sp^2	sp^3

11. **Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.**

1.	Elektroujemność wszystkich pierwiastków trzeciego okresu jest prawie taka sama, ponieważ atomy tych pierwiastków nie różnią się liczbą powłok elektronowych.	**P**	**F**
2.	Metale mają mniejsze wartości elektroujemności niż niemetale.	**P**	**F**
3.	Elektroujemność jodu jest mniejsza niż elektroujemność chloru, ponieważ ze wzrostem promienia atomu elektroujemność maleje.	**P**	**F**

12. Wykonano następujące doświadczenia: w dwóch kolbach z bromem spalono odpowiednio wodór oraz wapń. Produkty tych reakcji oznaczono kolejno literami X i Z. **Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.**

W substancji X występuje wiązanie (kowalencyjne / kowalencyjne spolaryzowane / jonowe), a w substancji Z wiązanie (kowalencyjne / kowalencyjne spolaryzowane / jonowe). Temperatura topnienia substancji Z jest (wyższa / niższa) niż temperatura topnienia substancji X. Między cząsteczkami substancji X (występują / nie występują) wiązania wodorowe. Po wprowadzeniu substancji X i Z do naczyń z wodą jony powstają (tylko w jednym naczyniu / w obu naczyniach). (Kationy wodoru / Kationy wapnia / Aniony bromkowe) mają całkowicie zapełnioną trzecią powłokę elektronową.

13. Poniżej zapisano równanie reakcji termicznego rozkładu wodorowęglanu amonu.

$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{\text{temp.}} NH_3 + H_2O + CO_2$$

Uzupełnij tabelę w zeszycie. Wpisz liczby opisujące reagenty tej reakcji.

Liczba związków, w których występuje wiązanie			Sumaryczna liczba wszystkich wiązań typu		Sumaryczna liczba wszystkich wolnych par elektronowych
jonowe	kowalencyjne spolaryzowane	donorowo-akceptorowe	σ	π	

14. W każdej parze wskaż substancję o wyższej temperaturze topnienia. Uzasadnij swój wybór.

- Br_2 i I_2
- HI i HF
- nierozgałęzione alkany o wzorach sumarycznych C_4H_{10} i C_5H_{12}

15. Cząsteczka substancji X jest zbudowana z trzech atomów, o których wiadomo, że:

- liczba atomowa pierwszego z atomów jest równa liczbie masowej najbardziej rozpowszechnionego w przyrodzie izotopu litu;
- drugi atom ma sześć elektronów walencyjnych zlokalizowanych na powłoce o głównej liczbie kwantowej $n = 2$;
- trzeci atom ma masę równą $2{,}66 \cdot 10^{-23}$ g.

Wykonaj polecenia.

a) Zapisz w zeszycie wzór sumaryczny substancji X.
b) Narysuj wzór elektronowy substancji X.
c) Na podstawie różnicy elektroujemności atomów określ, jaki rodzaj wiązania występuje w cząsteczce X.
d) Wskaż liczbę wiązań typu σ i π w cząsteczce X.
e) Odpowiedz na pytanie: „Dlaczego cząsteczka substancji X wykazuje tendencję do tworzenia dimerów?”.
f) Oceń, czy cząsteczka X i jej dimer są polarne.
g) Określ stopnie utlenienia poszczególnych atomów w cząsteczce X i w dimerze cząsteczki X.

16. O cząsteczce $SOCl_2$ wiadomo, że jej atomem centralnym jest ten o największym promieniu atomowym.

a) Narysuj w zeszycie wzór elektronowy kreskowy cząsteczki $SOCl_2$.

b) W każdym z poniższych zdań, opisujących cząsteczkę $SOCl_2$, wybierz właściwe uzupełnienie i przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

Orbitalom walencyjnym atomu centralnego można przypisać hybrydyzację (*sp* / sp^2 / sp^3). Cząsteczka ma kształt (liniowy / / tetraedryczny / piramidy trygonalnej / kątowy). Moment dipolowy cząsteczki jest (równy zero / różny od zera).

17. Wybierz poprawne uzupełnienie zdania.

Kąt między wiązaniami podstawników z atomem centralnym w cząsteczkach CCl_4, PCl_3, H_2S

1.	jest taki sam we wszystkich cząsteczkach,	ponieważ	A.	orbitalom walencyjnym atomów centralnych tych cząsteczek przypisuje się ten sam typ hybrydyzacji, ale cząsteczki te mają coraz większą liczbę niewiążących par elektronowych.
2.	rośnie zgodnie z kolejnością: CCl_4, PCl_3, H_2S,		B.	w tej kolejności maleje liczba podstawników.
3.	maleje zgodnie z kolejnością: CCl_4, PCl_3, H_2S,		C.	orbitalom walencyjnym atomów centralnych tych cząsteczek przypisuje się ten sam typ hybrydyzacji.

18. W tworzeniu orbitali zhybrydyzowanych oprócz orbitali typu *s* i *p* mogą brać udział również orbitale typu *d*. Przykładowo, jeżeli zmieszaniu ulegają jeden orbital typu *s*, trzy orbitale typu *p* i dwa orbitale typu *d*, to mówimy o hybrydyzacji typu sp^3d^2.

Spośród podanych substancji wybierz te, których cząsteczki mają kształt liniowy, i przyporządkuj im odpowiedni typ hybrydyzacji (*sp*, sp^3d). Narysuj w zeszycie wzory elektronowe cząsteczek o kształcie liniowym.

CO_2, SO_2, OF_2, XeF_2, ICl_2

19. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	CCl_4 jest cząsteczką polarną, a CCl_3F – niepolarną.	**P**	**F**
2.	Cząsteczki o budowie polarnej mają zwykle wyższe temperatury wrzenia niż cząsteczki niepolarne o zbliżonej budowie i masie cząsteczkowej.	**P**	**F**
3.	Silna asocjacja cząsteczek wody powoduje, że ma ona znacznie wyższą temperaturę topnienia oraz wrzenia, niż wynikałoby to z jej niskiej masy cząsteczkowej.	**P**	**F**
4.	Wszystkie cząsteczki, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane, są dipolami.	**P**	**F**

ROZTWORY I INNE MIESZANINY

- Rodzaje roztworów
- Rozdzielanie składników mieszanin
- Rozpuszczalność
- Stężenie procentowe roztworu
- Stężenie molowe roztworu
- Mieszanie roztworów. Przeliczanie stężeń



22. Rodzaje roztworów

- Roztwory ciekłe
- Właściwości optyczne roztworów
- Właściwości koloidów

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o różnych rodzajach roztworów.

Roztwory ciekłe

Ludzie w codziennym życiu wciąż spotykają się z roztworami: piją wodę mineralną i napoje owocowe, używają toników, szamponów oraz płynów do mycia naczyń, czasem zażywają leki w postaci kropli lub syropów itd. Każdy własnoręcznie przygotowywał kiedyś jakiś roztwór, np. słodził herbatę lub solił zupę.

Podczas przyrządzania roztworów zwykle widać, czy dodawana substancja już się rozpuściła, czy jeszcze nie. Powszechnie wiadomo, że w roztworze nie można dostrzec jego poszczególnych składników.

Roztwór jest to optycznie jednorodna mieszanina rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej.

Taka definicja nie określa stanu skupienia roztworu, ale tu ograniczymy się do najbardziej znanych roztworów, takich, w których rozpuszczalnik jest cieczą, a substancja rozpuszczona ciałem stałym, cieczą lub gazem.

Właściwości optyczne roztworów

Roztwory soli kuchennej, cukru czy octu charakteryzują się tym, że są przezroczyste, czyli przepuszczają światło. Roztwory te są bezbarwne, gdyby jednak zamiast chlorku sodu rozpuścić w wodzie sól niklu(II) lub miedzi(II), otrzymany roztwór byłby zielony lub niebieski, ale też przepuszczałby światło. Przezroczystość roztworów wynika z tego, że cząstki (cząsteczki lub jony) substancji rozpuszczonej są bardzo małe. Ich średnice nie przekraczają 1 nm, więc nie stanowią „przeszkody" dla przechodzącego światła. Takie roztwory nazywa się właściwymi.



▲ Roztwór chlorku niklu(II) jest przezroczysty

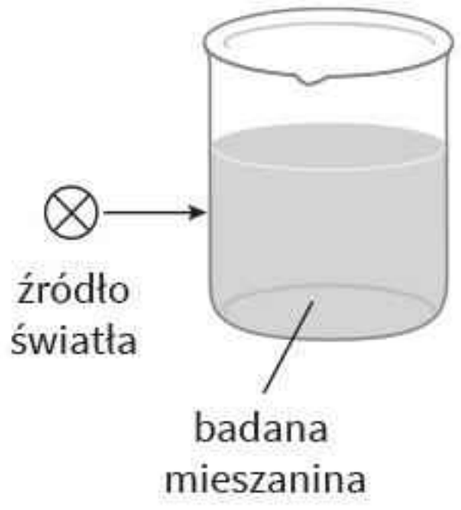
Roztwory właściwe składają się z rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, której cząstki mają średnicę mniejszą niż 1 nm (10^{-9} m), więc takie roztwory są przezroczyste.

Używane na co dzień płyny do mycia lub prania często wyglądają inaczej niż mieszaniny opisane na poprzedniej stronie. Obserwacja światła przechodzącego przez roztwory może być podstawą ich klasyfikacji, którą ilustruje poniższe doświadczenie.

DOŚWIADCZENIE 22.1. Badanie właściwości optycznych ciekłych mieszanin

Przygotowanie:

- dwie wysokie zlewki lub cylindry miarowe;
- moździerz;
- gruby czarny karton;
- nożyczki;
- źródło światła (jasno świecąca lampa);
- woda destylowana;
- kreda szkolna;
- białko jaja kurzego.





Wykonanie: Utrzyjcie w moździerzu kredę na proszek. Karton złóżcie na pół i na zgięciu wytnijcie wąski otwór długości ok. 5 mm. Postawcie karton pionowo i za otworem umieśćcie lampę. W dwóch oddzielnych naczyniach wymieszajcie z wodą destylowaną:
– roztartą na pył białą kredę szkolną;
– białko jaja kurzego.
Ustawiajcie kolejno naczynia w pobliżu otworu w kartonie tak, żeby było widać, jak światło przechodzi przez roztwory.

Obserwacje: Roztwór białka był lekko mętny, a mieszanina kredy z wodą bardzo słabo przepuszczała światło.

Wnioski: Białko i kreda tworzą roztwory różniące się właściwościami optycznymi.

Roztwór białka jest mętny, gdyż przechodzące przez niego światło ulega częściowemu rozproszeniu. Obserwowane zjawisko nosi nazwę **efektu Tyndalla** od nazwiska uczonego, który pierwszy je opisał. Jak stwierdzono, efekt Tyndalla jest widoczny w roztworach, w których „substancja rozpuszczona" występuje w postaci cząstek o stosunkowo dużych rozmiarach, w przedziale 1–500 nm. Takie roztwory nazywa się **koloidami**. Odpowiednikiem „substancji rozpuszczonej" w koloidach jest faza rozproszona.

Koloidy składają się z fazy rozpraszającej (ośrodka dyspersyjnego) i fazy rozproszonej, której cząstki mają średnice od 1 do 500 nm, więc rozpraszają światło.

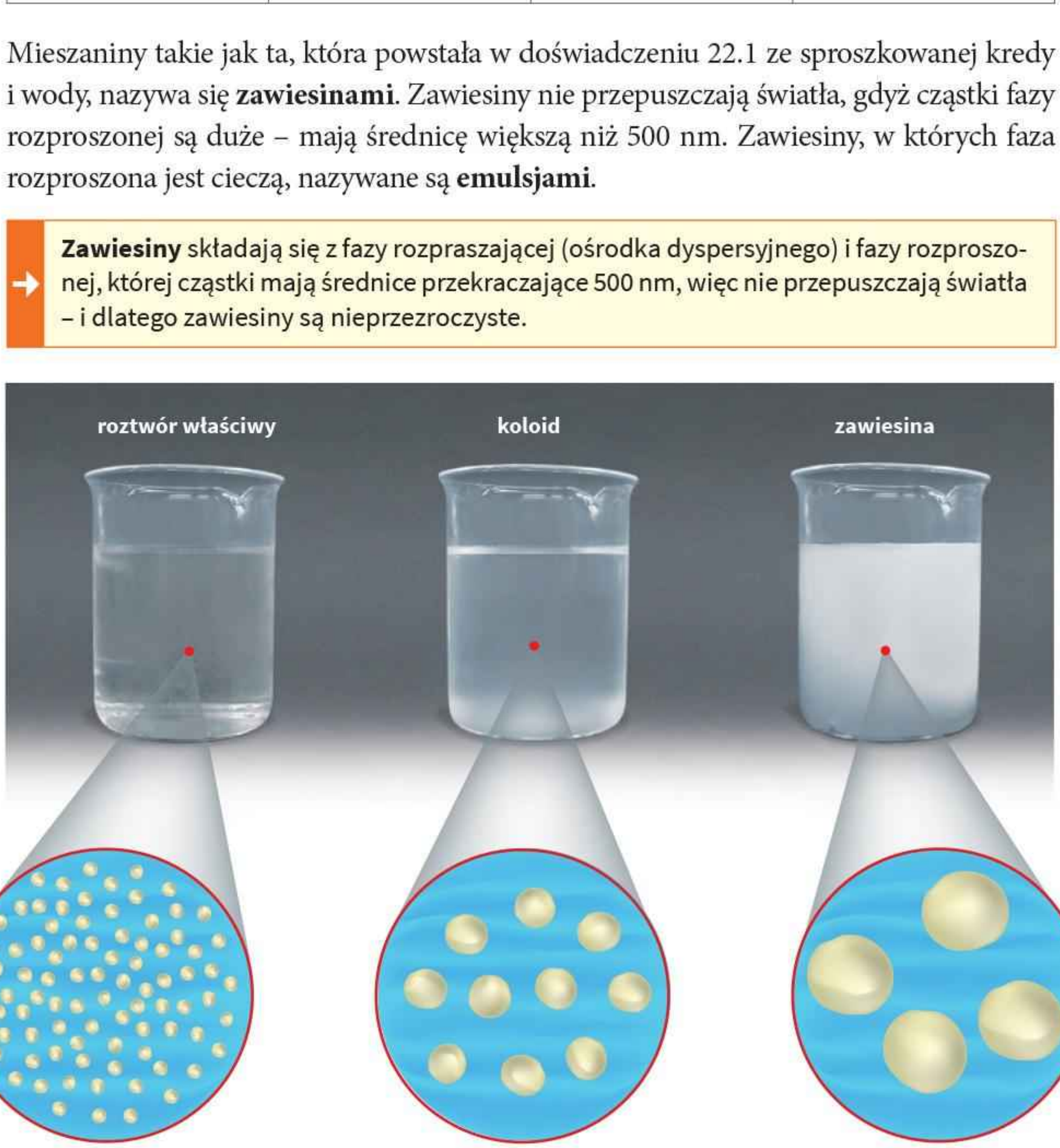
Stan koloidalny nie ogranicza się do roztworów w ciekłych rozpuszczalnikach – np. w mglisty dzień latarnie uliczne są otaczone przez „aureole" światła rozproszonego na kropelkach stanowiących koloid wody w powietrzu. Rozpylacze do perfum lub dezodorantów też wytwarzają takie koloidy, zwane aero**zol**ami („zol" to inna nazwa koloidu).

Tabel 22.1. Podział koloidów według stanu skupienia ośrodka dyspersyjnego i fazy rozproszonej

Faza rozpraszająca (ośrodek dyspersyjny)	Faza rozproszona	Nazwa	Przykłady
gaz	ciecz	mgły	mgła
gaz	ciało stałe	gazozole	dym
ciecz	gaz	piany, zole	piana mydlana
ciecz	ciecz	emulsje	mleko
ciecz	ciało stałe	koloidy	woda żelazista

Mieszaniny takie jak ta, która powstała w doświadczeniu 22.1 ze sproszkowanej kredy i wody, nazywa się **zawiesinami**. Zawiesiny nie przepuszczają światła, gdyż cząstki fazy rozproszonej są duże – mają średnicę większą niż 500 nm. Zawiesiny, w których faza rozproszona jest cieczą, nazywane są **emulsjami**.

Zawiesiny składają się z fazy rozpraszającej (ośrodka dyspersyjnego) i fazy rozproszonej, której cząstki mają średnice przekraczające 500 nm, więc nie przepuszczają światła – i dlatego zawiesiny są nieprzezroczyste.



▲ Rodzaje mieszanin ciekłych

Właściwości koloidów

Granica między roztworem właściwym a koloidem wyznaczana przez rozmiary cząstek jest raczej umowna, ale poza właściwościami optycznymi istnieją też inne cechy różniące te dwa rodzaje roztworów. Roztwór właściwy jest **układem trwałym** – jeżeli nie zmieni się temperatura ani nie odparuje rozpuszczalnik, substancja rozpuszczona nie będzie się strącać. Inaczej zachowują się koloidy, gdyż stan rozproszenia jest zwykle nietrwały. Mieszanie, wstrząsanie, napromieniowanie lub dodanie innego roztworu mogą spowodować strącanie się osadu. Proces taki nazywa się **koagulacją**. Najczęściej strącający się koloid nie przyjmuje postaci krystalicznej, ale galaretowatą, zwaną **żelem**.

Koagulacja jest procesem przemiany koloidu (zolu) w żel. Proces odwrotny nazywa się **peptyzacją**.

DOŚWIADCZENIE 22.2. Koagulacja białka

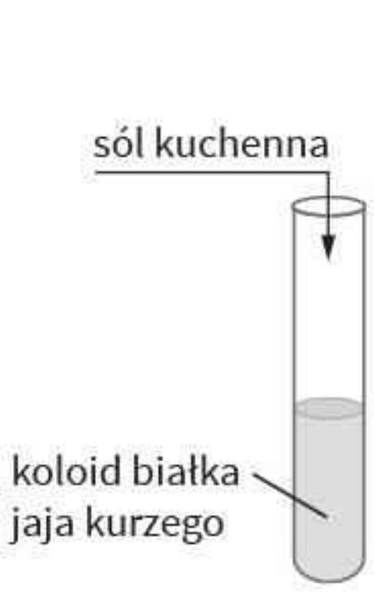
Przygotowanie:

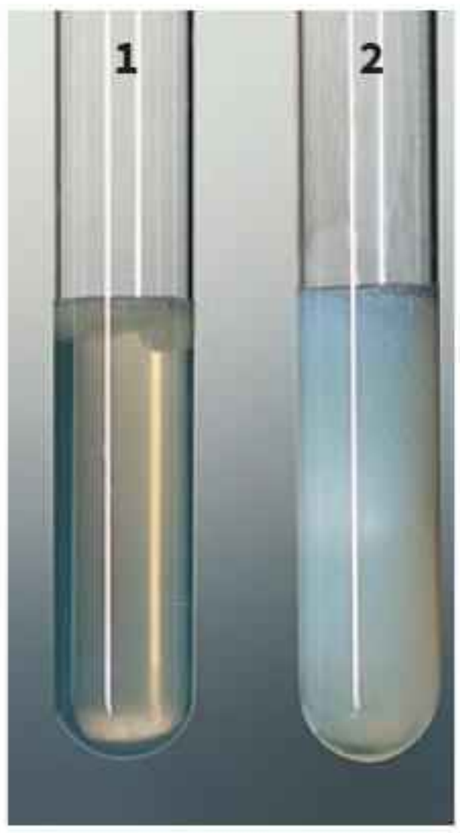
- probówka lub inne szklane naczynie;
- białko jaja kurzego;
- woda destylowana;
- sól kuchenna.

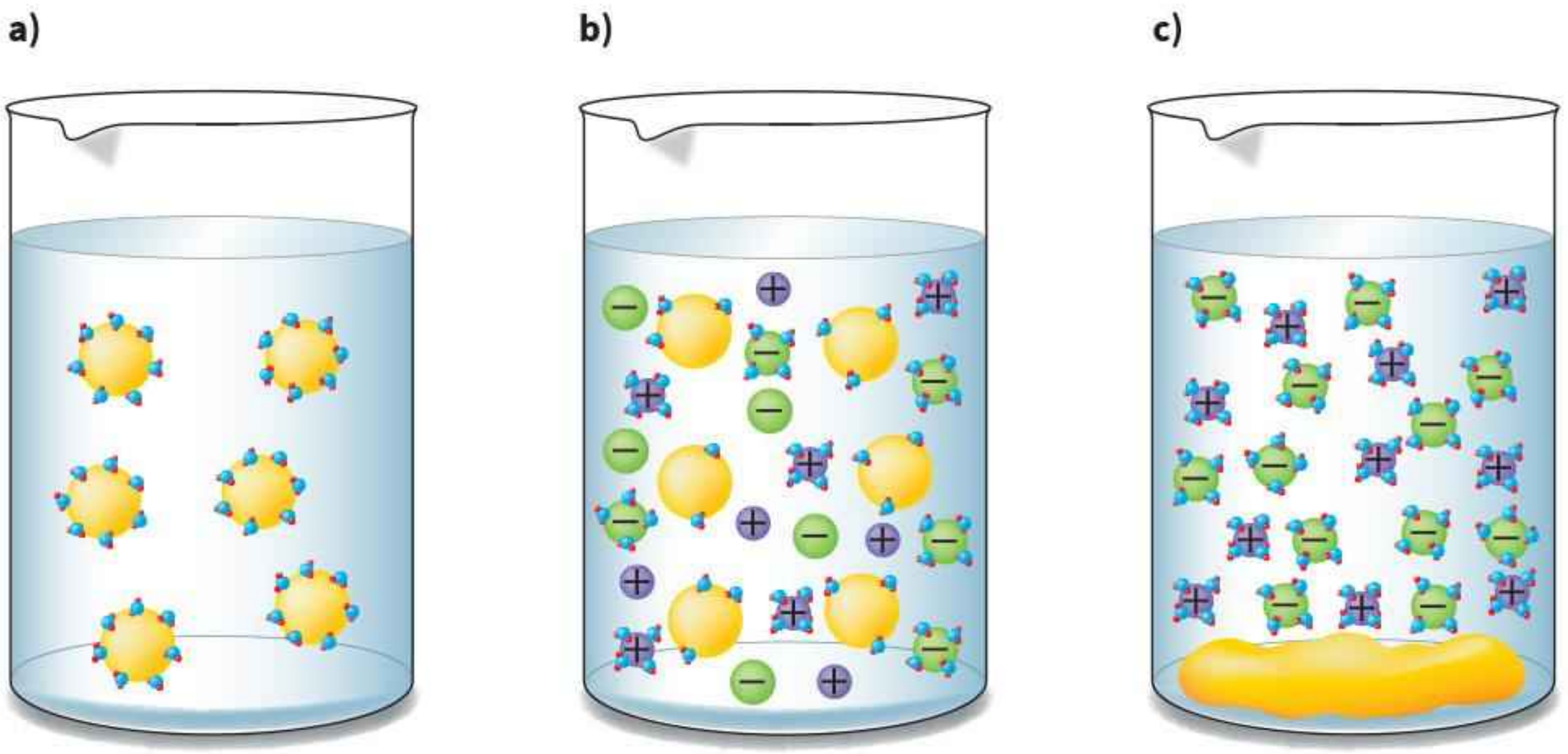
Wykonanie: Wymieszajcie dokładnie białko z wodą, żeby otrzymać koloid (1). Dodajcie sól kuchenną i ponownie wymieszajcie (2).

Obserwacje: Po dodaniu soli koloid bardziej zmętniał i strącił się osad.

Wnioski: Koloid jest nietrwały i pod wpływem soli uległ koagulacji.







▲ Schemat koagulacji. W roztworze wodnym cząstki koloidu są hydratowane (a), ale po dodaniu soli jony odciągają cząsteczki wody od koloidu (b). Pozbawione otoczki hydratacyjnej cząstki koloidu „zlepiają się" ze sobą i następuje koagulacja (c)

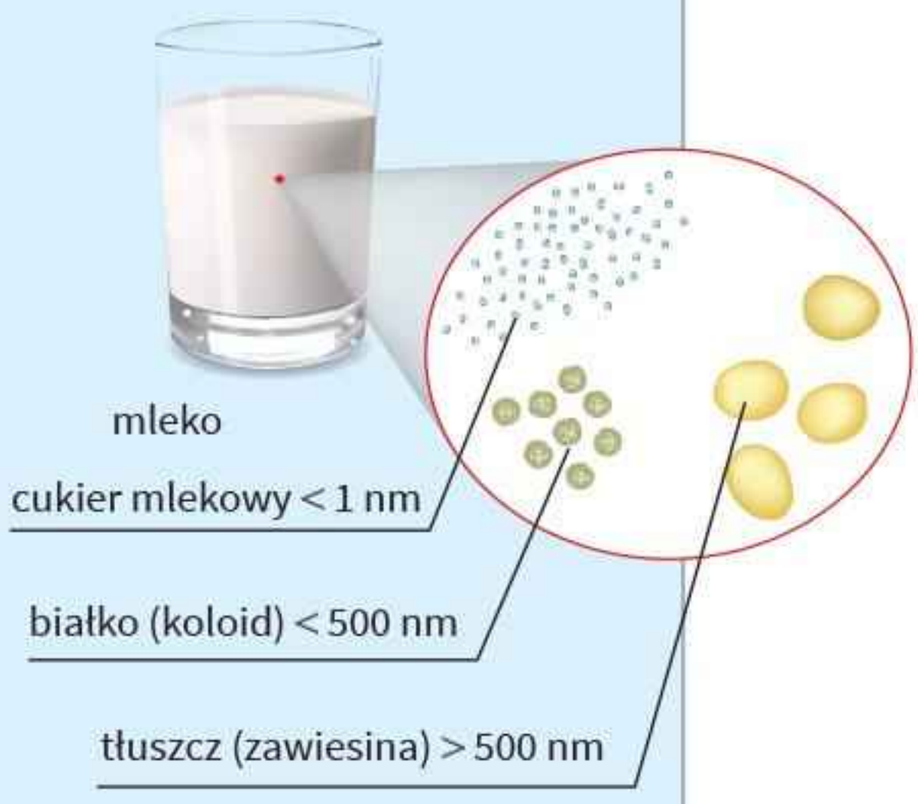
Można też zbadać, czym peptyzacja różni się od zwykłego rozpuszczania. Wystarczy przygotować wodny roztwór żelatyny. Po dodaniu wody żelatyna zaczyna pęcznieć (zjawisko niespotykane przy rozpuszczaniu kryształków soli) i stopniowo przechodzi w lepką ciecz. Ochłodzenie roztworu żelatyny powoduje jego koagulację, czyli zestalenie w postaci galarety. Otrzymany żel różni się od wyjściowego tym, że jest uwodniony.



▲ Po dodaniu wody żelatyna pęcznieje

WARTO WIEDZIEĆ

Koloidy odgrywają ogromną rolę w przyrodzie, a szczególnie w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Biologiczne cząsteczki, takie jak niektóre cukry, białka i tłuszcze, występują w komórkach i płynach fizjologicznych w postaci koloidalnej. Znane wszystkim mleko jest przykładem mieszaniny zawierającej różne rodzaje cząstek o zróżnicowanych rozmiarach: cukier mlekowy tworzy roztwór właściwy, białko jest koloidem, który podczas procesu kwaśnienia ulega koagulacji, a tłuszcz występuje w postaci emulsji i czasem oddziela się na powierzchni w postaci śmietany.



PODSUMOWANIE

- **Roztwór** jest to optycznie jednorodna mieszanina rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej.
- **Roztwór właściwy** jest całkowicie przezroczysty – cząstki substancji rozpuszczonej mają średnicę poniżej 1 nm.
- **Koloid** jest mętny, ponieważ rozprasza światło – średnica cząstek substancji rozpuszczonej zawiera się w przedziale 1–500 nm. Koloidy (inaczej zole) mogą ulegać koagulacji, czyli przemianie w żel.
- **Zawiesiny** są nieprzezroczyste – cząstki fazy rozproszonej mają średnicę powyżej 500 nm.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wymień przykłady znanych ci z życia roztworów właściwych, koloidów i zawiesin.
2. Pewna substancja wymieszana z wodą tworzy cząstki o średnicy $4 \cdot 10^{-8}$ m. Oceń, czy mieszaninę tę można zaliczyć do koloidów.
3. Wyszukaj w dostępnych źródłach informację o tym, jaka jest przeciętna średnica ziaren skrobi, i na tej podstawie zakwalifikuj kleik skrobiowy do koloidów lub zawiesin.



23. Rozdzielanie składników mieszanin

- Rodzaje mieszanin
- Rozdzielanie składników roztworu
- Nowoczesne metody rozdzielania mieszanin

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o rozdzielaniu mieszanin.

Rodzaje mieszanin

Roztwory określa się jako mieszaniny optycznie **jednorodne** (homogeniczne), czyli takie, w których nie widać oddzielnych składników. Tego typu mieszaninami są też stopy metali. Na przykład mosiądz ma barwę podobną do złota. Nie przypomina ona barw składników tego stopu: miedzi i cynku.

Zupełnie inaczej wygląda mieszanina piasku i soli kuchennej – można w niej dostrzec białe kryształki i szarożółte ziarenka. Takie mieszaniny nazywamy **niejednorodnymi** (heterogenicznymi). Mogą się one składać również z:

– wody i trudno rozpuszczalnej substancji stałej;
– wody i oleju;
– kryształków siarki i opiłków żelaza.

W zależności od rodzaju mieszaniny niejednorodnej stosuje się różne metody rozdzielania jej na składniki.



▲ Mieszaniny niejednorodne

Tabela 23.1. Metody rozdzielania różnych mieszanin

Skład mieszaniny	Różnica we właściwościach	Metoda rozdzielania
piasek i sproszkowana kreda	wielkość ziaren	przesiewanie na sitach
woda i olej	inna gęstość	za pomocą rozdzielacza
woda i sproszkowana kreda	inny stan skupienia	sączenie lub sedymentacja i dekantacja
siarka i żelazo	inne właściwości magnetyczne	za pomocą magnesu
jod zanieczyszczony piaskiem	inna lotność	sublimacja
miał węglowy i piasek	różna zwilżalność	flotacja

Rozdzielanie mieszanin niejednorodnych

Metody stosowane do rozdzielania zmieszanych substancji dobiera się w zależności od tego, jakimi właściwościami różnią się poszczególne składniki mieszanin.



Przesiewanie
to metoda rozdzielania składników o różnym stopniu rozdrobnienia za pomocą sit o ustalonej wielkości oczek. Ma ona zastosowanie np. przy produkcji materiałów budowlanych.

Rozdzielanie
za pomocą rozdzielacza stosuje się wtedy, gdy dwie niemieszające się ciecze ulegają rozwarstwieniu. Czasem w celu lepszego rozdzielenia dodaje się trzeci składnik, pogarszający mieszalność, np. jakąś sól. Z rozdzielacza najpierw wypływa ciecz o większej gęstości, która utworzyła dolną warstwę (np. woda), a później ciecz o mniejszej gęstości (np. olej).

Sublimacja
to oddzielanie lotnego składnika stałej mieszaniny od składników mniej lotnych przez ogrzanie, a następnie ochłodzenie wydzielonej pary (resublimacja). Jest to sposób oczyszczania substancji takich jak jod lub naftalen.

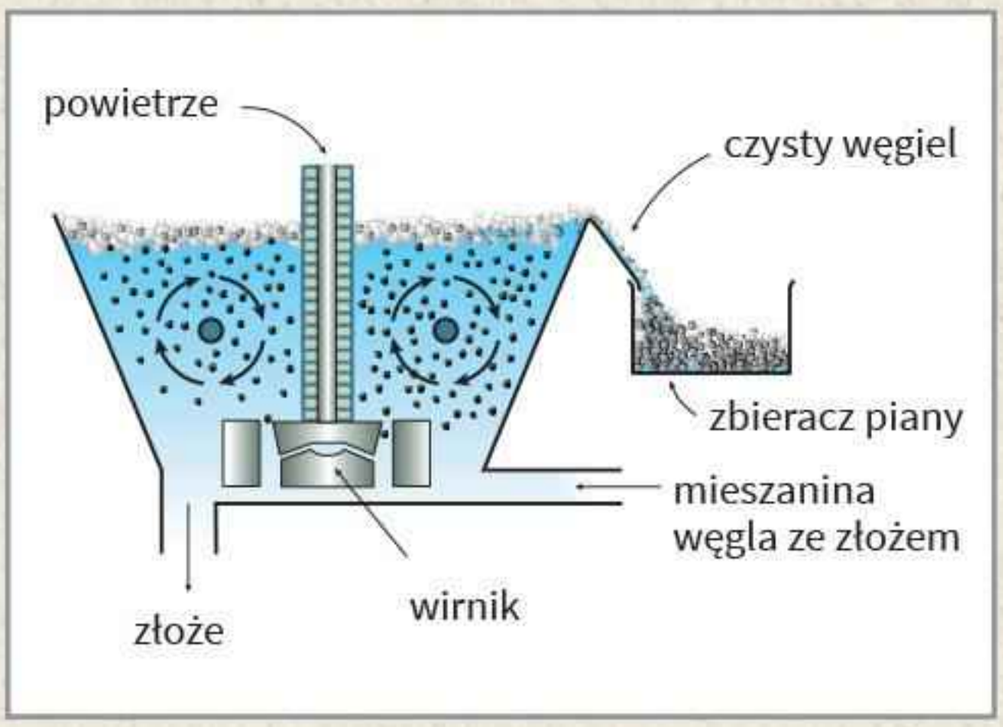


Magnetyczne rozdzielanie stosuje się wtedy, gdy jeden ze składników mieszaniny jest przyciągany przez magnes. Można w ten sposób oddzielić np. opiłki żelaza od kryształków siarki lub od piasku.



Rozdzielanie mieszaniny siarki i żelaza za pomocą **magnesu**.

Flotacja
jest metodą rozdzielania składników różniących się zwilżalnością, czyli zdolnością do hydratacji. Mieszaninę wprowadza się do wody i napowietrza. Składniki ulegające hydratacji tworzą zawiesinę w wodzie, a składnik słabo zwilżalny unosi się z pianą na powierzchni. W ten sposób oddziela się np. rozdrobniony węgiel od złoża.



Wirowanie
to metoda oddzielania osadu od roztworu przez wymuszoną sedymentację, czyli opadanie osadu na dno naczynia pod wpływem siły odśrodkowej. Po odwirowaniu roztwór można zdekantować, czyli zlać go znad osadu.



Wirówka laboratoryjna



Rozdzielanie mieszaniny piasku i wody w procesie **sedymentacji** i **dekantacji**.

Sączenie
polega na oddzielaniu osadu od roztworu za pomocą porowatego lejka lub zwykłego lejka z tzw. sączkiem, czyli bibułą filtracyjną o odpowiedniej wielkości porach.



Rozdzielanie składników roztworu

Najważniejsze metody rozdzielania składników roztworu to: krystalizacja, odparowanie rozpuszczalnika, destylacja, strącanie, ekstrakcja.

Krystalizacja pozwala wydzielić z roztworu zawierającego mieszaninę soli tę sól, która jest najsłabiej rozpuszczalna i po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika zaczyna tworzyć kryształy. Wykrystalizowaną sól można oddzielić od pozostałego roztworu przez dekantację lub sączenie.

Wydzielanie soli z roztworu metodą krystalizacji





▲ Odparowywanie wody z roztworu



▲ Destylacja frakcjonowana ropy naftowej

Odparowanie polega na ogrzewaniu roztworu w otwartym naczyniu (parownicy) tak długo, aż pozostałością będzie sucha substancja. Ten sposób można stosować tylko do roztworów wodnych, zawierających substancje trwałe w podwyższonej temperaturze.

Destylacja to proces, w którym roztwór jest ogrzewany do wrzenia, a powstające pary są skraplane w chłodnicy. W ten sposób można usuwać z roztworu rozpuszczalniki organiczne, które nie mogą być odparowywane do atmosfery, tylko muszą być skraplane i zbierane w celu ponownego zastosowania lub do utylizacji.

Destylacja frakcjonowana służy do rozdzielania mieszaniny cieczy różniących się wartościami temperatury wrzenia. Przed wlotem chłodnicy mierzona jest temperatura pary, która się nie zmienia, dopóki paruje dany składnik mieszaniny. Gdy temperatura zaczyna rosnąć, trzeba zmienić odbieralnik, bo jest to zapowiedź, że zacznie destylować następny składnik, o wyższej temperaturze wrzenia.

Strącanie to metoda, za pomocą której można usunąć z roztworu jeden lub kilka składników. Na przykład gdy do roztworu dwóch soli: chlorku niklu(II) i chlorku sodu doda się wodorotlenek sodu, strąci się trudno rozpuszczalny osad wodorotlenku niklu(II). Przebiegającą reakcję opisuje równanie:

$$NiCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2\,NaCl$$

Powstały osad wodorotlenku niklu(II) należy odsączyć.

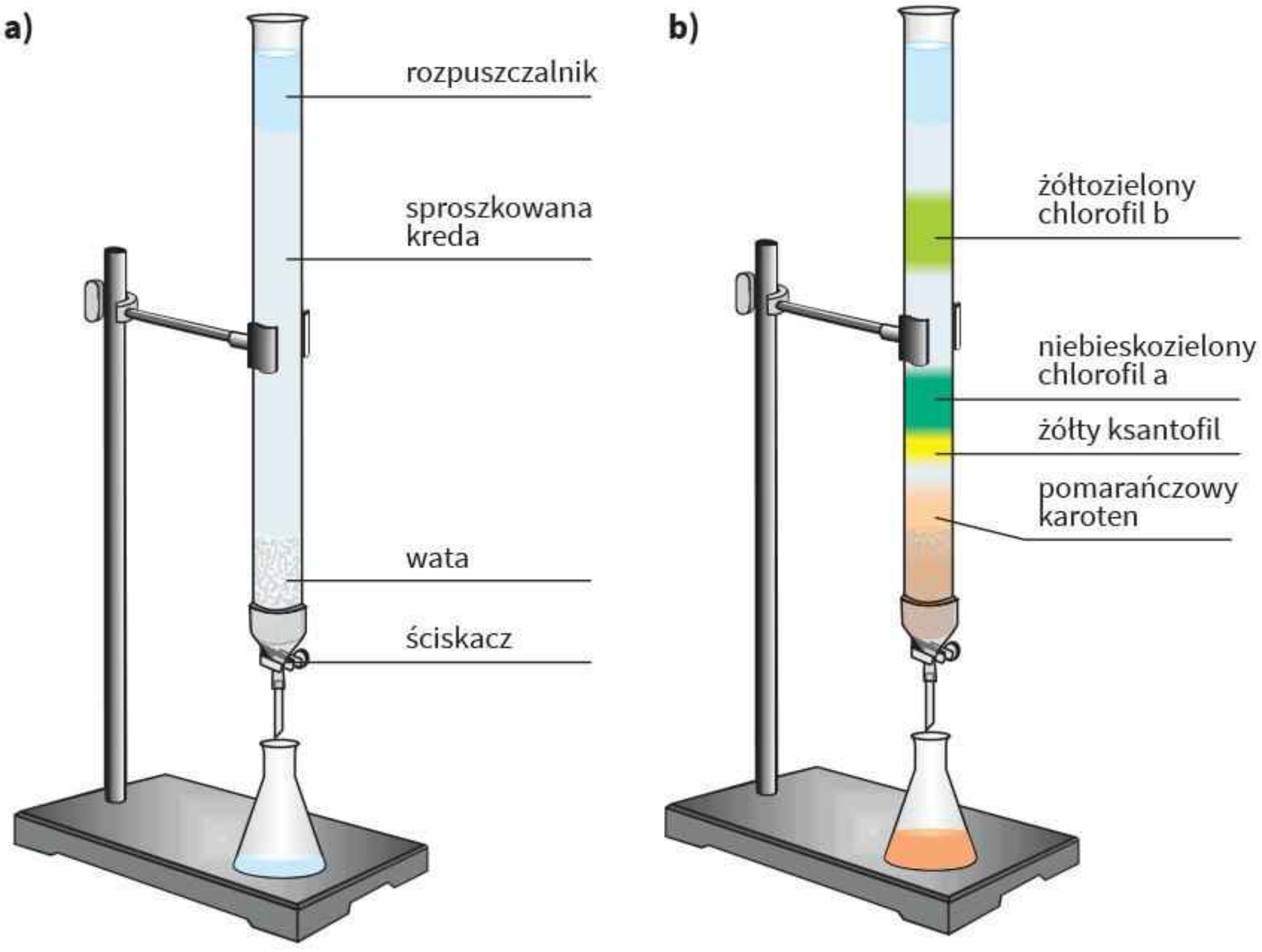
Ekstrakcja jest metodą wydzielania składnika z roztworu za pomocą drugiego rozpuszczalnika, w którym dany składnik lepiej się rozpuszcza. Na przykład brom lub jod jako substancje niepolarne słabo rozpuszczają się w wodzie i po zmieszaniu takiego roztworu z rozpuszczalnikiem organicznym następuje ekstrakcja – brom lub jod przechodzą do warstwy organicznej.



▲ 1. Wydzielanie niklu z roztworu metodą strącania
2. Ekstrakcja jodu z wody chloroformem

Nowoczesne metody rozdzielania mieszanin

We współczesnych laboratoriach chemicznych szeroko stosowane są tzw. **metody chromatograficzne**. Służą one do rozdzielania mieszanin o różnych stanach skupienia (chromatografia cieczowa lub gazowa) oraz do identyfikacji ich składników.



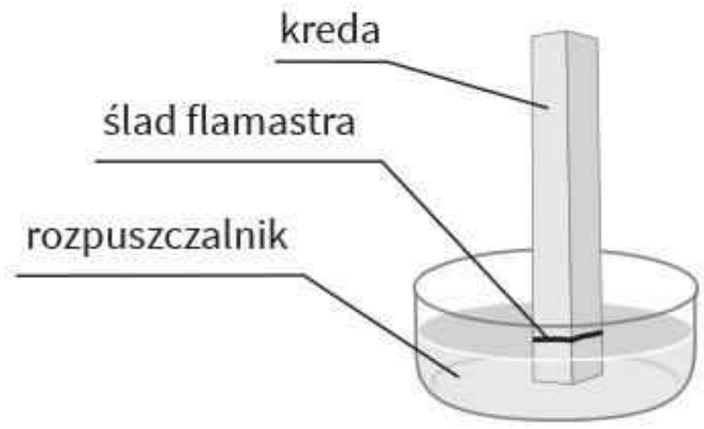
▲ Kolumna chromatograficzna: a) przed wprowadzeniem roztworu; b) po przepłynięciu roztworu

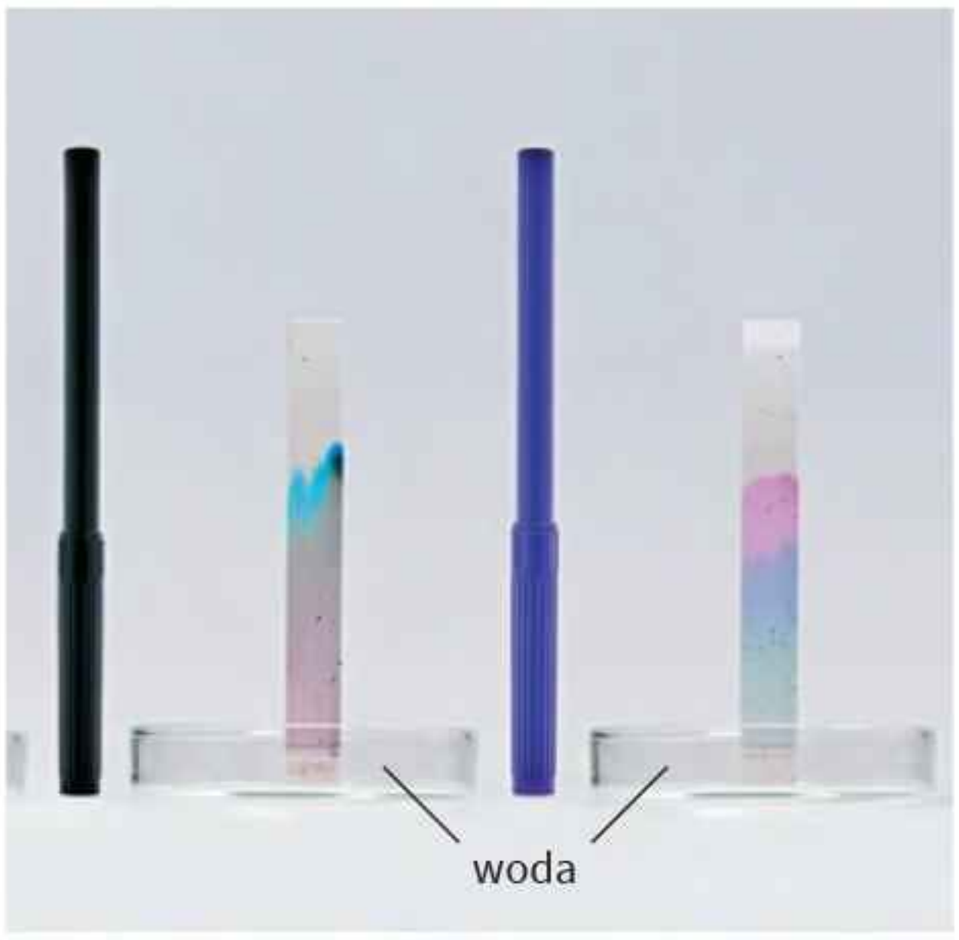
Prostym modelem chromatografu może być zamocowana pionowo rurka, wypełniona sproszkowaną kredą (faza nieruchoma), do której od góry wlewa się np. mieszaninę barwników rozpuszczonych w acetonie (faza ruchoma). Barwniki wykazują różną zdolność do osadzania się na kredzie, więc jedne zatrzymują się w kolumnie wyżej, a inne spływają niżej. Kiedy przez kolumnę z osadzonymi wewnątrz barwnikami zaczniemy przepuszczać czysty rozpuszczalnik, najpierw zaczną wypływać z nim barwniki słabiej związane z kredą, a później te, które silniej z nią oddziałują.
Można samodzielnie przeprowadzić proste doświadczenie ilustrujące działanie metody chromatograficznej.

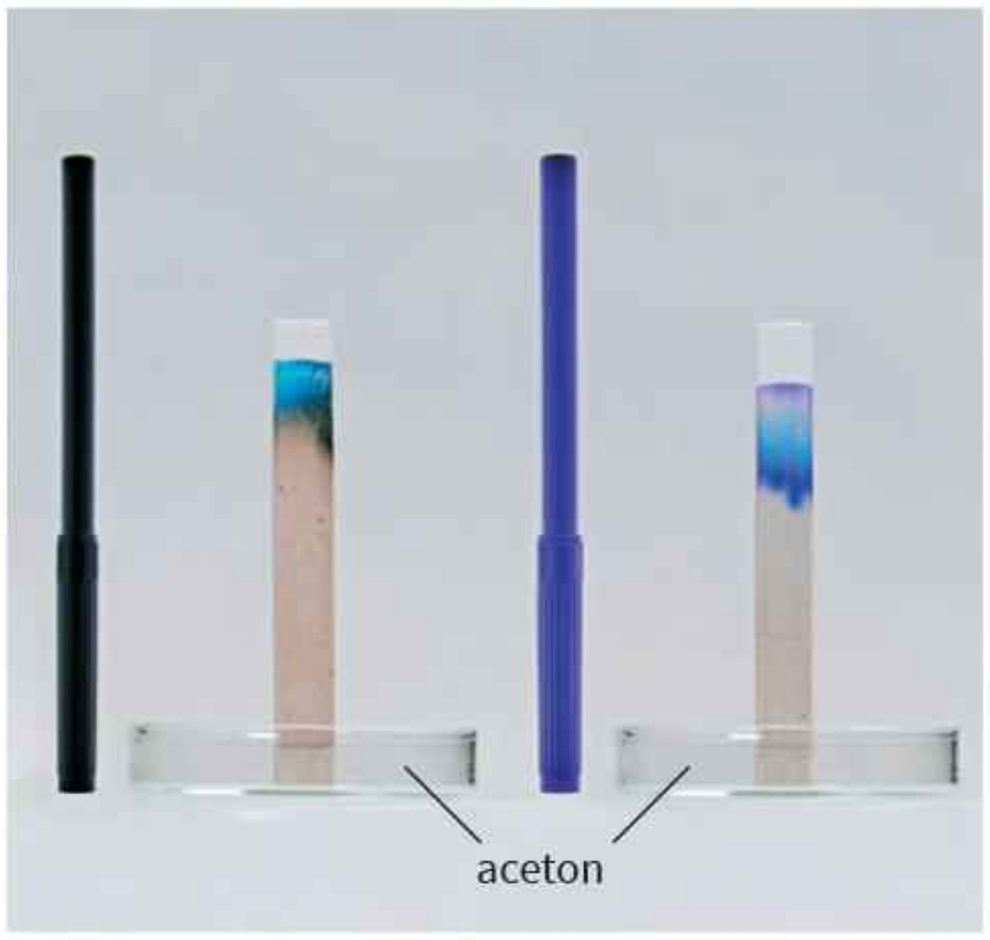
DOŚWIADCZENIE 23.1. Chromatografia

Przygotowanie:

- dwie szalki Petriego;
- szkiełko do przykrycia szalki Petriego;
- biała kreda szkolna;
- kolorowe flamastry;
- aceton;
- woda destylowana.







Wykonanie: Na kawałku kredy narysujcie flamastrem grubą poprzeczną kreskę w odległości ok. 1 cm od jednego z końców kredy. Nalejcie trochę wody na dno szalki Petriego i postawcie w niej kredę pionowo, tak aby narysowana kreska znalazła się na dole, nad powierzchnią wody. To samo zróbcie z drugim kawałkiem kredy, tylko zamiast wody użyjcie acetonu. Tę szalkę trzeba przykryć szkiełkiem.

Obserwacje: Ciecz była powoli wchłaniana przez kredę i przemieszczała się coraz wyżej, a tusz rozdzielił się na różnokolorowe plamy. Na kredzie zanurzonej w acetonie kolorowe plamy rozmieściły się trochę inaczej niż na kredzie zanurzonej w wodzie.

Wnioski: Tusz jest mieszaniną kilku barwników. Sposób ich rozdzielenia zależy od użytego rozpuszczalnika.

WARTO WIEDZIEĆ

Twórcą chromatografii był pracujący na początku XX wieku w Warszawie rosyjski botanik **Michaił Cwiet**. W trakcie swoich badań dostrzegł on, że węglan wapnia rozcierany z liśćmi roślin zatrzymuje większość barwników roślinnych, ale nie wiąże pomarańczowego karotenu. Uczony skonstruował pierwszą kolumnę chromatograficzną, w której dokonał rozdziału barwników występujących w liściach. Osiągnięciem Cwieta było udowodnienie, że chlorofil występuje w roślinach w dwóch odmianach, obecnie nazywanych chlorofilem a i b. Chlorofil jest zielonym barwnikiem roślin, odpowiedzialnym za przebieg fotosyntezy. W komórkach występuje mieszanina dwóch chlorofili: niebieskozielonego chlorofilu a i żółtozielonego chlorofilu b. Oba mają podobną budowę. Chlorofil a w miejscu R zawiera grupę $-CH_3$, natomiast chlorofil b grupę –CHO.



PODSUMOWANIE

- **W mieszaninach** jednorodnych nie widać poszczególnych składników, a w mieszaninach niejednorodnych są one widoczne.
- **Metody rozdzielania** mieszanin zależą od tego, jakimi właściwościami różnią się składniki.
- **Mieszaniny niejednorodne** można rozdzielać za pomocą: sit, rozdzielacza, magnesu, a także poprzez sublimację, sedymentację i dekantację, sączenie.
- **Mieszaniny jednorodne** rozdziela się przez: krystalizację, odparowanie, destylację, strącanie, ekstrakcję.
- **Chromatografia** jest nowoczesną metodą rozdzielania mieszanin.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj przykład mieszaniny, którą można rozdzielić przez sączenie, oraz mieszaniny, do której rozdzielenia stosuje się destylację.
2. Zaproponuj metodę rozdzielenia mieszaniny piasku i soli kuchennej.
3. Wyjaśnij, co oznaczają pojęcia: sedymentacja i dekantacja.
4. Rozstrzygnij, czy ekstrakcję bromu z wody można przeprowadzić za pomocą etanolu.



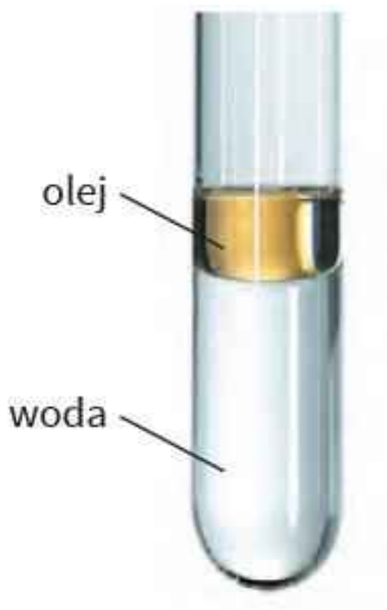
24. Rozpuszczalność

- Czynniki sprzyjające rozpuszczaniu substancji w wodzie
- Roztwory nienasycone i nasycone
- Rozpuszczalność
- Krzywe rozpuszczalności
- Obliczenia dotyczące rozpuszczalności

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o wpływie temperatury na rozpuszczalność substancji.

Czynniki sprzyjające rozpuszczaniu substancji w wodzie

Dipolowy charakter cząsteczek wody ma wpływ na jej zdolności do rozpuszczania substancji. Łatwo można sprawdzić, że benzyna, nafta lub tłuszcze **nie mieszają się z wodą**, czyli nie rozpuszczają się w niej. Dipole wody przyciągają się wzajemnie i tworzą wiązania wodorowe, a obojętne cząsteczki tłuszczu nie stanowią konkurencji dla tych oddziaływań. Dlatego jeżeli wlejemy do wody trochę oleju, nie rozpuści się on, tylko utworzy widoczną warstwę na powierzchni.



▲ Olej nie rozpuszcza się w wodzie

Wśród związków organicznych są jednak i takie, których rozpuszczalność w wodzie jest bardzo dobra. Należą do nich np. alkohole (metylowy i etylowy), których cząsteczki zawierają grupy wodorotlenowe. Atom wodoru związany z tlenem jest zdolny do utworzenia wiązania wodorowego z atomem tlenu innej cząsteczki (patrz rozdział 21.).

Inaczej zachowują się w wodzie substancje o budowie jonowej, takie jak np. sole. Przyciąganie elektrostatyczne między jonami a dipolami wody powoduje, że sieć krystaliczna ulega zniszczeniu i jony, otoczone cząsteczkami wody, przechodzą do roztworu. **W roztworze soli występują oddziaływania jon–dipol, które zastępują oddziaływania jon–jon obecne w krysztale soli oraz oddziaływania dipol–dipol, występujące w czystej wodzie.**



▲ Jony uwalniają się z sieci krystalicznej soli w wyniku oddziaływań elektrostatycznych z dipolami wody

Woda jest więc **dobrym rozpuszczalnikiem dla substancji jonowych**, co oczywiście nie oznacza, że każda substancja jonowa dobrze rozpuszcza się w wodzie. Istnieje bardzo wiele trudno rozpuszczalnych soli i wodorotlenków, których kationy i aniony są w sieci krystalicznej na tyle silnie związane, że oddziaływanie jonów z wodą nie jest w stanie „przezwyciężyć" tego przyciągania. Dotyczy to zwłaszcza soli zbudowanych z jonów o wyższym ładunku (dwu- lub trójdodatnich kationów oraz dwu- lub trójujemnych anionów). W takich substancjach wiązania w sieci krystalicznej są silniejsze niż np. w NaCl czy KBr.

Roztwory nienasycone i nasycone

Uważna obserwacja procesów zachodzących w naszym otoczeniu umożliwia wyciągnięcie pewnych wniosków dotyczących roztworów. Wiadomo np., że do szklanki lekko osłodzonej herbaty można wsypać następną łyżeczkę cukru i on też się rozpuści.

Roztwór nienasycony to taki, w którym w danej temperaturze można rozpuścić więcej substancji.

W celu otrzymania roztworu nasyconego należy użyć tyle substancji, żeby trochę jej nadmiaru pozostało na dnie naczynia mimo mieszania i odpowiednio długiego czasu rozpuszczania. Pojęcie „roztwór nasycony" jest chyba dla wszystkich zrozumiałe, ale nie należy zapominać, że stan nasycenia dotyczy konkretnej temperatury.

Roztwór nasycony to taki, w którym w danej temperaturze nie można rozpuścić więcej substancji.



roztwór rozcieńczony | roztwór stężony | roztwór nasycony

roztwory nienasycone

Rozpuszczalność

Próba otrzymania w temperaturze pokojowej (ok. 20 °C) nasyconego roztworu soli kuchennej i cukru (sacharozy) nieuchronnie prowadzi do wniosku, że w tej samej ilości wody rozpuści się dużo więcej cukru niż soli.

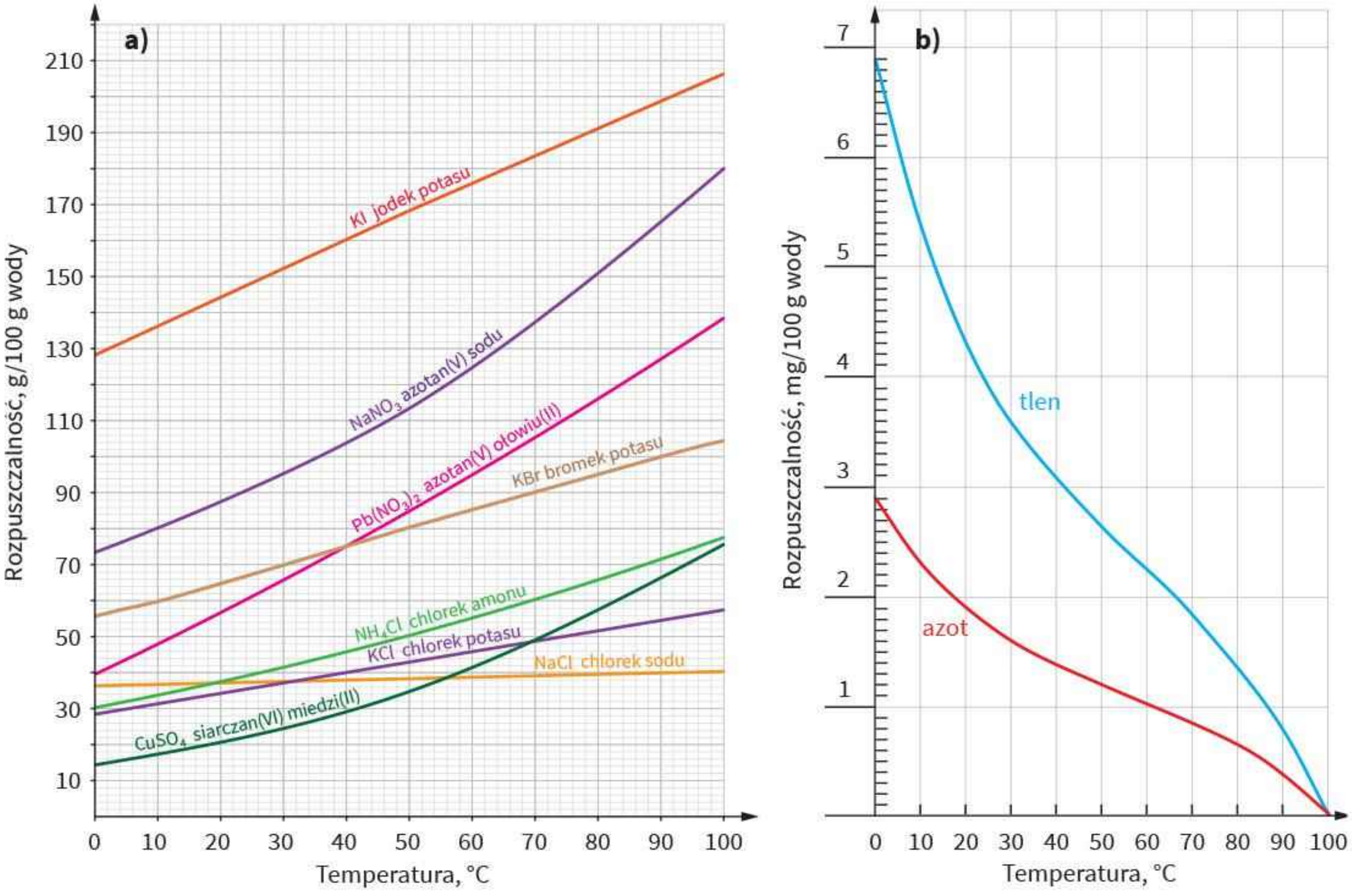
Można więc powiedzieć, że sacharoza jest lepiej rozpuszczalna w wodzie niż sól kuchenna lub ściślej – że sacharoza ma większą rozpuszczalność niż sól kuchenna.

Rozpuszczalność to maksymalna liczba gramów substancji, która w danej temperaturze może się rozpuścić w 100 g rozpuszczalnika.
Lub inaczej:

> **Rozpuszczalność** to masa substancji rozpuszczonej, która w danej temperaturze, w roztworze nasyconym, przypada na 100 g rozpuszczalnika.

Krzywe rozpuszczalności

Zależność rozpuszczalności różnych substancji od temperatury jest przedstawiana w formie wykresów i tabel. Przebieg krzywych na wykresach wskazuje, że **rozpuszczalność ciał stałych zwykle rośnie ze wzrostem temperatury, a rozpuszczalność gazów maleje**. Warto zauważyć, że temperaturowa zależność rozpuszczalności bardzo się różni dla różnych soli, co uwidacznia się w innym nachyleniu krzywych na wykresie. Jest to szczególnie zauważalne, gdy porówna się zmianę rozpuszczalności azotanu(V) sodu i chlorku sodu przy wzroście temperatury od 20 °C do 80 °C.
Z pomocą wykresów rozpuszczalności można łatwo obliczyć np. masy substancji potrzebne do przygotowania określonych ilości roztworów w różnych temperaturach. Można też sprawdzić, jaką masę substancji da się dodatkowo rozpuścić w nasyconym roztworze, jeżeli się go ogrzeje do odpowiedniej temperatury lub jaka masa substancji wykrystalizuje przy ochładzaniu roztworu.



▲ Zależność rozpuszczalności ciał stałych (a) i gazów (b) od temperatury pod ciśnieniem 1013 hPa

Obliczenia dotyczące rozpuszczalności

Z wykresów rozpuszczalności odczytuje się dane dotyczące roztworów nasyconych. Porównanie ich z podanymi w zadaniu masami składników roztworu pozwala ocenić, czy roztwór jest nasycony.

PRZYKŁAD 24.1.

Na podstawie wykresu rozpuszczalności oceń, czy roztwór KCl otrzymany przez zmieszanie 12 g tej soli z 30 g wody w temperaturze 75 °C jest nasycony.

Odczytujemy z wykresu rozpuszczalności, że w 75 °C w 100 g wody rozpuszcza się 50 g KCl.

Możemy więc obliczyć masę tej soli, jaka rozpuści się w 30 g wody:

50 g — 100 g

x — 30 g, stąd: $x = 15$ g

Odpowiedź: Roztwór, który zawiera 12 g soli w 30 g wody, jest nienasycony.

Jeśli znana jest rozpuszczalność substancji, można też obliczyć skład jej nasyconego roztworu o dowolnej masie.

PRZYKŁAD 24.2.

Oblicz, ile g KNO_3 znajduje się w 700 g nasyconego roztworu tej soli w temperaturze 45 °C, jeżeli rozpuszczalność tej soli w wodzie w podanej temperaturze wynosi 75 g.

Skoro 75 g soli rozpuszcza się w 100 g wody, to oznacza, że taka masa soli znajduje się w 175 g roztworu. Możemy więc w prosty sposób obliczyć, ile soli znajduje się w 700 g roztworu:

75 g — 175 g

x — 700 g, stąd: $x = 300$ g

Odpowiedź: W 700 g nasyconego roztworu znajduje się 300 g KNO_3.

Czasem trzeba obliczyć masę substancji, jaką można dodatkowo rozpuścić, kiedy ogrzeje się roztwór nasycony do określonej temperatury, lub masę substancji, która wykrystalizuje po ochłodzeniu roztworu. Przy prowadzeniu takich obliczeń trzeba brać pod uwagę fakt, że masa wody nie ulega zmianie.

PRZYKŁAD 24.3.

Oblicz, ile g bromku potasu wykrystalizuje, jeżeli 360 g roztworu nasyconego w temperaturze 90 °C ochłodzi się do temperatury 30 °C. Skorzystaj z wykresu rozpuszczalności.

Wartości rozpuszczalności KBr odczytane z wykresu wynoszą:
w temperaturze 90 °C – 100 g/100 g wody, w temperaturze 30 °C – 70 g/100 g wody.

Obliczamy masę wody i masę soli w 360 g roztworu nasyconego w temperaturze 90 °C:

100 g — 200 g

x_1 — 360 g, stąd: $x_1 = 180$ g i jest to masa wody, a masa soli to: 360 g – 180 g = 180 g

Obliczamy, ile g soli rozpuszcza się w 180 g wody w temperaturze 30 °C:

70 g — 100 g

x_2 — 180 g, stąd: $x_2 = 126$ g

Skoro po ochłodzeniu w roztworze pozostaje 126 g soli, to wykrystalizuje: 180 g – 126 g = 54 g.

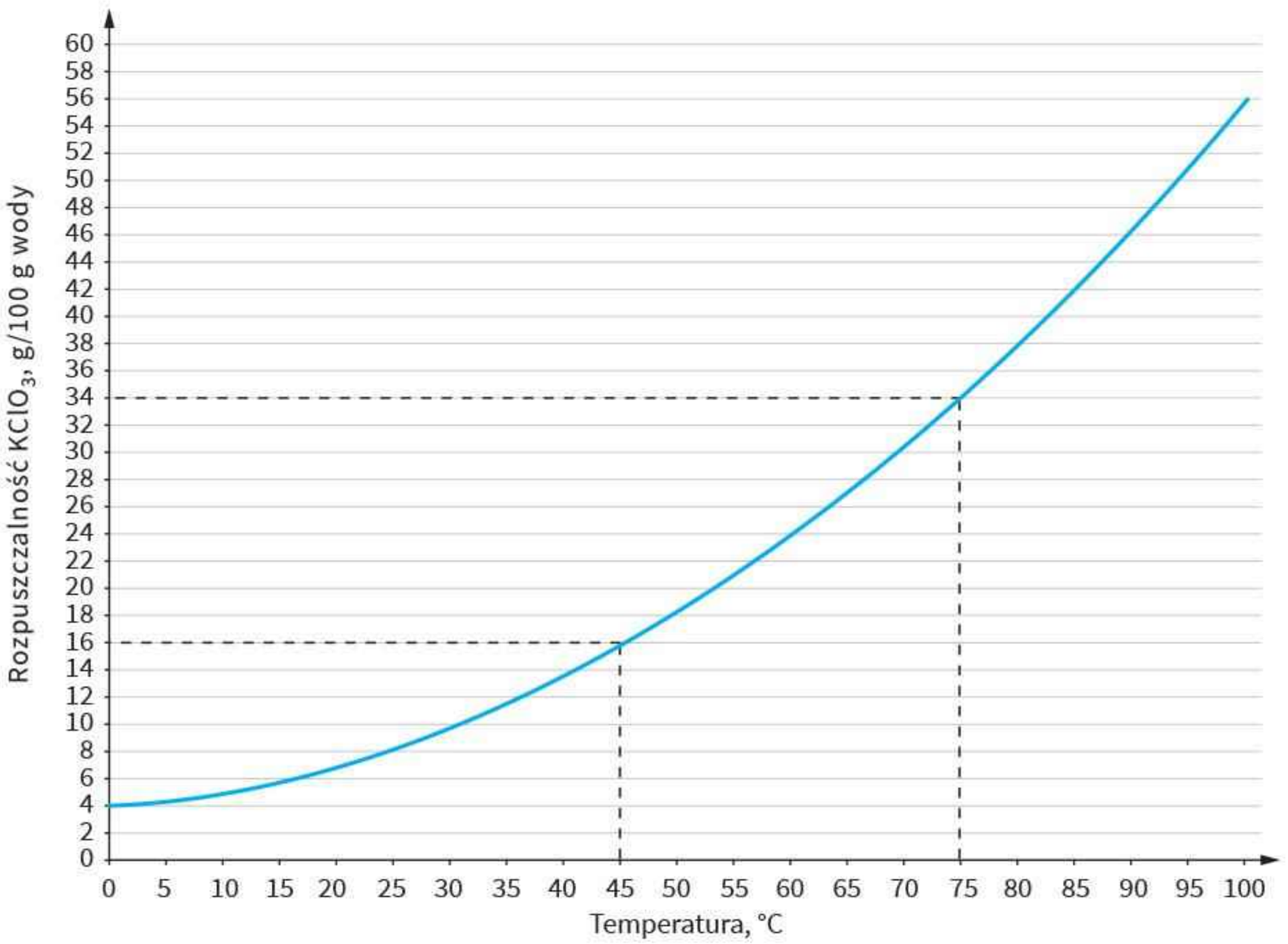
Odpowiedź: Po ochłodzeniu roztworu wykrystalizują 54 g bromku potasu.

PRZYKŁAD 24.4.

Oblicz, ile g $KClO_3$ można dodatkowo rozpuścić w 30 g roztworu tej soli w wodzie, nasyconego w temperaturze 45 °C, jeżeli się go ogrzeje o 30 °C. Skorzystaj z danych zamieszczonych w tabeli.

Temperatura, °C	0	10	20	30	40	60	80	90	100
Rozpuszczalność $KClO_3$, g/100 g wody	3,3	5,2	7,3	10,1	13,9	23,8	37,5	46,0	56,3

W tabeli nie ma danych dla wartości temperatur wymienionych w treści zadania, należy więc sporządzić odpowiedni wykres i odczytać z niego te wartości.



Odczytane z wykresu wartości wynoszą:
w temperaturze 45 °C – 16 g/100 g wody,
w temperaturze 75 °C – 34 g/100 g wody.

Obliczamy masę wody w 30 g roztworu nasyconego w niższej temperaturze:

100 g — 116 g
x_1 — 30 g, stąd: $x_1 = 25{,}9$ g

Teraz możemy obliczyć masę soli, która rozpuszcza się w tej masie wody w wyższej temperaturze:

34 g — 100 g
x_2 — 25,9 g, stąd: $x_2 = 8{,}8$ g

Odpowiedź: Roztwór zawierał już (30 g – 25,9 g) = 4,1 g soli, więc dodatkowo można rozpuścić: 8,8 g – 4,1 g = 4,7 g soli.

WARTO WIEDZIEĆ

Rozpuszczalność gazów w cieczach w dużym stopniu zależy od ciśnienia. Dlatego podczas nurkowania na dużych głębokościach we krwi nurka rozpuszcza się znaczna ilość azotu. W takiej sytuacji szybkie wynurzenie się na powierzchnię może spowodować powstanie we krwi pęcherzyków azotu, które często wywołują zatory (tzw. choroba dekompresyjna) i niedotlenienie partii organizmu. W celu zminimalizowania efektów dekompresji stosuje się technikę stopniowego zmniejszania głębokości oraz specjalne mieszaniny gazów do oddychania.



▶ Nurek oddycha specjalną mieszaniną gazów

PODSUMOWANIE

- **Roztwór nienasycony** to taki, w którym w danej temperaturze można rozpuścić więcej substancji.
- **Roztwór nasycony** to taki, w którym w danej temperaturze nie można rozpuścić więcej substancji.
- **Rozpuszczalność** to masa substancji, która w nasyconym roztworze, w danej temperaturze, przypada na 100 g rozpuszczalnika.
- **Rozpuszczalność** ciał stałych zwykle rośnie ze wzrostem temperatury, a rozpuszczalność gazów – maleje.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj po jednym przykładzie z życia codziennego potwierdzającym prawidłowość, że ze wzrostem temperatury rozpuszczalność substancji stałych wzrasta, a gazów maleje.
2. Podaj po dwa sposoby otrzymywania roztworu nienasyconego z nasyconego i odwrotnie.
3. Na podstawie wykresów rozpuszczalności oceń, czy w temperaturze 30 °C można w 20 g wody rozpuścić:
   a) 15 g azotanu(V) sodu,
   b) 15 g azotanu(V) potasu.
4. Na podstawie wykresu rozpuszczalności oblicz, ile g KNO_3 wykrystalizuje, jeżeli 840 g roztworu nasyconego w temperaturze 60 °C ochłodzi się do temperatury 25 °C.
5. Do 100 g roztworu jodku potasu o stężeniu 50 % mas. dodano 25 g tej soli i mieszaninę podgrzano do temperatury 30 °C. Oceń, czy cała dodana sól się rozpuściła.



25. Stężenie procentowe roztworu

- Stężenie procentowe roztworu
- Przygotowanie roztworu o określonym stężeniu procentowym
- Zmiana stężenia roztworu podczas jego rozcieńczania lub zatężania
- Stężenie procentowe roztworu nasyconego

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o stężeniu procentowym roztworu.

Stężenie procentowe roztworu

Stężenie roztworu można wyrażać w procentach masowych. Takie stężenie wskazuje, jaką część masy całego roztworu stanowi masa substancji rozpuszczonej.

Stężenie procentowe (c_p) to stosunek masy substancji rozpuszczonej (m_s) do masy roztworu (m_r), wyrażony w procentach.

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\ \%$$

Masa roztworu jest sumą masy substancji rozpuszczonej i masy rozpuszczalnika ($m_{rozp.}$).

$$m_r = m_s + m_{rozp.}$$

PRZYKŁAD 25.1.

Oblicz stężenie procentowe roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 25 g soli w 100 g wody.

Masa roztworu jest sumą mas wody i soli, czyli $m_r = 25\ g + 100\ g = 125\ g$.

Gdy podstawimy wartości m_s i m_r do wzoru na stężenie procentowe, otrzymujemy:

$$c_p = \frac{25\ g}{125\ g} \cdot 100\ \% = 20\ \%$$

Odpowiedź: Stężenie procentowe tego roztworu wynosi 20 %.

PRZYKŁAD 25.2.

Oblicz, ile g NaOH znajduje się w 200 cm^3 roztworu tej zasady o stężeniu 10 %, jeżeli jego gęstość wynosi 1,05 g/cm^3.

Gęstość (d) jest to stosunek masy do objętości $d = \frac{m_r}{V}$, więc masa roztworu to:

$$m_r = d \cdot V = 1{,}05\ g/cm^3 \cdot 200\ cm^3 = 210\ g$$

Ze wzoru na stężenie procentowe: $m_s = \frac{c_p \cdot m_r}{100\ \%}$, czyli $m_s = \frac{10\ \% \cdot 210\ g}{100\ \%} = 21\ g$.

Odpowiedź: W roztworze znajduje się 21 g wodorotlenku sodu.

Przygotowanie roztworu o określonym stężeniu procentowym



Stężenie procentowe dotyczy stosunku masowego, więc trzeba znać masy substancji oraz rozpuszczalnika.

1. Obliczenie, ile gramów substancji i ile gramów rozpuszczalnika potrzeba do sporządzenia roztworu.
2. Odważenie substancji i odmierzenie cylindrem rozpuszczalnika o znanej gęstości.
3. Przeniesienie odważki do czystej kolby.
4. Dodanie odmierzonej ilości rozpuszczalnika i rozpuszczenie odważki.
5. Dokładne wymieszanie roztworu.

PRZYKŁAD 25.3.

Oblicz masy węglanu sodu i wody, które są potrzebne do przyrządzenia 60 g roztworu tej soli o stężeniu 5 %.

Skoro masa roztworu $m_r = 60$ g, a $c_p = 5$ %, to ze wzoru na stężenie procentowe:

$$m_s = \frac{c_p \cdot m_r}{100\ \%} = \frac{5\ \% \cdot 60\ \text{g}}{100\ \%} = 3\ \text{g}$$

Masa wody do przyrządzenia roztworu to: 60 g – 3 g = 57 g.

Odpowiedź: Do przygotowania roztworu potrzeba 3 g węglanu sodu i 57 g wody.

Zmiana stężenia roztworu podczas jego rozcieńczania lub zatężania

Roztwór o określonym stężeniu procentowym często otrzymuje się z roztworu bardziej stężonego przez odpowiednie rozcieńczenie. Dotyczy to zwłaszcza kwasów, które nie występują w stanie bezwodnym (np. HNO_3) lub są silnie żrące (np. H_2SO_4).
Podczas rozcieńczania nie zmienia się masa substancji rozpuszczonej, tylko masa roztworu oraz jego stężenie.

PRZYKŁAD 25.4.

Zaproponuj sposób, w jaki można otrzymać 80 g roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu 5 %, jeśli ma się do dyspozycji 20-procentowy roztwór tego kwasu i wodę.

Oznaczamy indeksem 1 wielkości dotyczące roztworu o stężeniu 20 % (c_{p1}, m_{s1}, m_{r1}), a indeksem 2 – wielkości dotyczące roztworu o stężeniu 5 % (c_{p2}, m_{s2}, m_{r2}).

Ze wzoru na stężenie procentowe obliczamy potrzebną masę czystego HNO_3:

$$m_{s2} = \frac{c_{p2} \cdot m_{r2}}{100\ \%} = \frac{5\ \% \cdot 80\ g}{100\ \%} = 4\ g$$

Skoro wiemy, że $m_{s1} = m_{s2}$, obliczamy masę stężonego roztworu, w którym znajdują się 4 g czystego HNO_3:

$$m_{r1} = \frac{m_{s1} \cdot 100\ \%}{c_{p1}} = \frac{4\ g \cdot 100\ \%}{20\ \%} = 20\ g$$

Ponieważ musimy otrzymać 80 g roztworu, obliczamy masę wody:

$$m_w = m_{r2} - m_{r1} = 80\ g - 20\ g = 60\ g$$

Odpowiedź: Aby otrzymać 80 g 5-procentowego roztworu HNO_3, należy do 60 g wody dodać 20 g 20-procentowego roztworu tego kwasu.

Czasem stężenie roztworu jest zbyt małe i wtedy należy go zatężyć, czyli odparować odpowiednią ilość wody lub dodać więcej substancji rozpuszczonej.

PRZYKŁAD 25.5.

Zaproponuj dwie metody, za pomocą których możesz otrzymać 40 g roztworu KCl o stężeniu 25 %, jeśli masz do dyspozycji roztwór tej soli o stężeniu 20 %, czystą sól, palnik i odpowiednie naczynia.

Metoda 1. Odparowanie rozpuszczalnika

Wielkości dotyczące roztworu o stężeniu 20 % oznaczamy indeksem 1 (c_{p1}, m_{s1}, m_{r1}).
Wielkości dotyczące roztworu o stężeniu 25 % – indeksem 2 (c_{p2}, m_{s2}, m_{r2}).

W 40 g 25-procentowego roztworu znajduje się:

$$m_{s2} = \frac{c_{p2} \cdot m_{r2}}{100\ \%} = \frac{25\ \% \cdot 40\ g}{100\ \%} = 10\ g\ soli$$

Ponieważ $m_{s2} = m_{s1}$, obliczamy masę roztworu 1:

$$m_{r1} = \frac{m_{s1} \cdot 100\ \%}{c_{p1}} = \frac{10\ g \cdot 100\ \%}{20\ \%} = 50\ g$$



Masa wody, którą trzeba odparować:

$$m_w = m_{r1} - m_{r2} = 50\ g - 40\ g = 10\ g$$

Odpowiedź: Należy odważyć 50 g roztworu KCl o stężeniu 20 % i odparować z niego wodę o masie 10 g.

(W praktyce trudno jest odparować dokładnie określoną masę wody, ale można odparować nieco więcej, a następnie dolać tyle wody, żeby uzyskać odpowiednią masę roztworu).

Metoda 2. Dodanie soli

Wielkości dotyczące roztworu o stężeniu 20 % oznaczamy indeksem 1 (c_{p1}, m_{s1}, m_{r1}).
Wielkości dotyczące roztworu o stężeniu 25 % – indeksem 2 (c_{p2}, m_{s2}, m_{r2}).

Masa dodanej soli to x.

Ze wzoru na stężenie procentowe obliczamy masę soli:

$$m_{s2} = \frac{c_{p2} \cdot m_{r2}}{100\ \%} = \frac{25\ \% \cdot 40\ \text{g}}{100\ \%} = 10\ \text{g}$$

Z tego wynika, że masa roztworu: $m_{r1} = (40\ \text{g} - x)$
oraz masa substancji rozpuszczonej: $m_{s1} = (10\ \text{g} - x)$.

Wobec tego: $20\ \% = \frac{10\ \text{g} - x}{40\ \text{g} - x} \cdot 100\%$, stąd: $x = 2{,}5\ \text{g}$.

$$m_{r1} = 40\ \text{g} - 2{,}5\ \text{g} = 37{,}5\ \text{g}$$

Odpowiedź: Należy odważyć 37,5 g roztworu o stężeniu 20 % i rozpuścić w nim 2,5 g soli.

Stężenie procentowe roztworu nasyconego

Na podstawie danych odczytanych z wykresów rozpuszczalności można obliczyć stężenia procentowe nasyconych roztworów różnych substancji. Należy tylko pamiętać, że rozpuszczalność odnosi się do 100 g samego rozpuszczalnika, więc masę roztworu trzeba obliczyć.

PRZYKŁAD 25.6.

Oblicz stężenie procentowe nasyconego roztworu KNO_3 w temperaturze 50 °C.

Z wykresu rozpuszczalności odczytujemy wartość rozpuszczalności, która wynosi 85 g, czyli przyjmujemy $m_s = 85\ \text{g}$, obliczamy $m_r = 100\ \text{g} + 85\ \text{g} = 185\ \text{g}$ i podstawiamy do wzoru:

$$c_p = \frac{85\ \text{g}}{185\ \text{g}} \cdot 100\ \% = 46\ \%$$

Odpowiedź: Roztwór KNO_3 nasycony w temperaturze 50 °C ma stężenie 46 %.

Jeżeli dana jest masa roztworu o znanym stężeniu procentowym, można obliczyć, ile substancji jeszcze się w nim rozpuści w tej samej temperaturze.

PRZYKŁAD 25.7.

Oblicz, ile g chlorku amonu można dodatkowo rozpuścić w 50 g 20-procentowego roztworu tej soli w temperaturze 40 °C.

Z wykresu rozpuszczalności odczytujemy wartość rozpuszczalności, która wynosi 45 g.

Następnie obliczamy zawartość soli w 50 g roztworu o stężeniu 20 %:

$$m_s = \frac{m_r \cdot c_p}{100\ \%} = \frac{50\ \text{g} \cdot 20\ \%}{100\ \%} = 10\ \text{g}$$

Wobec tego masa wody: $m_w = m_r - m_s = 50\ \text{g} - 10\ \text{g} = 40\ \text{g}$.

Z definicji rozpuszczalności 45 g soli rozpuszcza się 100 g wody, a należy obliczyć masę soli w 40 g wody:

45 g — 100 g
x — 40 g, stąd: $x = 18\ \text{g}$, zatem: $18\ \text{g} - 10\ \text{g} = 8\ \text{g}$

Odpowiedź: Dodatkowo można rozpuścić 8 g soli.

WARTO WIEDZIEĆ

W przepisach kulinarnych często podawany jest sposób przygotowania octu o stężeniu 3 % z dostępnego w handlu roztworu 10-procentowego. Zwykle zaleca się zmieszanie 1 objętości 10-procentowego octu z 2 objętościami wody. Otrzymany roztwór ma wprawdzie stężenie nieco większe niż 3 %, ale w kuchni nie jest wymagana taka dokładność jak w laboratoriach chemicznych. Natomiast zastąpienie w tym przepisie masy kwasu i wody ich objętością jest w pełni uzasadnione, gdyż gęstość 10-procentowego roztworu kwasu octowego (w temperaturze 20 °C), podobnie jak gęstość wody, wynosi 1 g/cm^3. Nie można byłoby takiego uproszczenia zastosować w laboratorium przy rozcieńczaniu stężonego kwasu siarkowego(VI), gdyż jego gęstość wynosi powyżej 1,5 g/cm^3.



PODSUMOWANIE

- **Stężenie procentowe (c_p)** to stosunek masy substancji rozpuszczonej (m_s) do masy roztworu (m_r), wyrażony w procentach.

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\ \%$$

- **Podczas rozcieńczania i zatężania** roztworu masa substancji rozpuszczonej pozostaje niezmieniona.
- Na podstawie **wykresów rozpuszczalności** różnych substancji można obliczyć stężenia procentowe ich nasyconych roztworów w różnych wartościach temperatury.

PYTANIA I ZADANIA

1. Oblicz stężenie procentowe roztworu wodorotlenku sodu otrzymanego przez rozpuszczenie 5 g NaOH w 75 g roztworu tej zasady o stężeniu 20 %.
2. Oblicz masy KCl i wody, jakie należy ze sobą zmieszać, żeby otrzymać 120 g roztworu tej soli o stężeniu 5 %.
3. Oblicz stężenie procentowe roztworu $NaNO_3$ nasyconego w temperaturze 25 °C. Skorzystaj z wykresu rozpuszczalności.
4. Oblicz, ile g KI można rozpuścić w 100 g 50-procentowego roztworu tej soli w temperaturze 20 °C. Skorzystaj z wykresu rozpuszczalności.
5. Uczniowie otrzymali po 100 g roztworu KCl o stężeniu 10 % mas. i mieli zwiększyć jego stężenie do 20 % mas. Jeden z uczniów zdecydował, że doda więcej soli, a drugi, że odparuje część wody. Oblicz masę soli, którą należy dodać, oraz masę wody, którą trzeba odparować.



26. Stężenie molowe roztworu

- Definicja stężenia molowego
- Przyrządzanie roztworów o określonym stężeniu molowym
- Praktyczne znaczenie stężenia molowego

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o molu i masie molowej.

Stężenie molowe

W laboratoriach chemicznych do odmierzania określonej ilości cieczy stosuje się cylindry miarowe, kolby lub pipety o ściśle określonej pojemności. Za pomocą takich naczyń i przyrządów odmierza się potrzebną objętość cieczy, a nie jej masę. Jeżeli tą cieczą jest roztwór, wygodniej jest posługiwać się stężeniem, które odnosi się do objętości roztworu, a nie do jego masy, tak jak stężenie procentowe.
Stężenie wyrażane liczbą moli substancji rozpuszczonej w 1 dm^3 roztworu nazywa się stężeniem molowym.

Stężenie molowe (c_m) to stosunek liczby moli substancji rozpuszczonej do objętości roztworu wyrażonej w dm^3.

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

Stężenie molowe często przedstawia się też za pomocą nawiasu kwadratowego, np. zapis [X] oznacza stężenie molowe substancji X, a zapis $[H^+]$ – stężenie molowe jonów H^+.

Przyrządzanie roztworu o określonym stężeniu molowym

Korzystanie z roztworów o określonych stężeniach molowych jest bardzo wygodne, ale trzeba umieć je przygotować. Oto kilka przykładowych obliczeń ilości substancji potrzebnej do otrzymania takiego roztworu.



► W laboratorium częściej odmierza się objętość roztworu, niż odważa jego masę, dlatego korzysta się ze szkła miarowego

PRZYKŁAD 26.1.

Oblicz, ile g czystego Na_2CO_3 trzeba odważyć, żeby przygotować 500 cm^3 roztworu tej soli o stężeniu 0,2 mol/dm^3.

- Najpierw zamieniamy jednostki: 500 cm^3 = 0,5 dm^3.
- Następnie obliczamy liczbę moli Na_2CO_3 ze wzoru:
  $n_{Na_2CO_3} = c_{Na_2CO_3} \cdot V = 0{,}2\ mol/dm^3 \cdot 0{,}5\ dm^3 = 0{,}1\ mol$
- Masa molowa Na_2CO_3 to: $M_{Na_2CO_3} = 106\ g/mol$.
- Należy więc odważyć 0,1 mol · 106 g/mol = 10,6 g węglanu sodu.

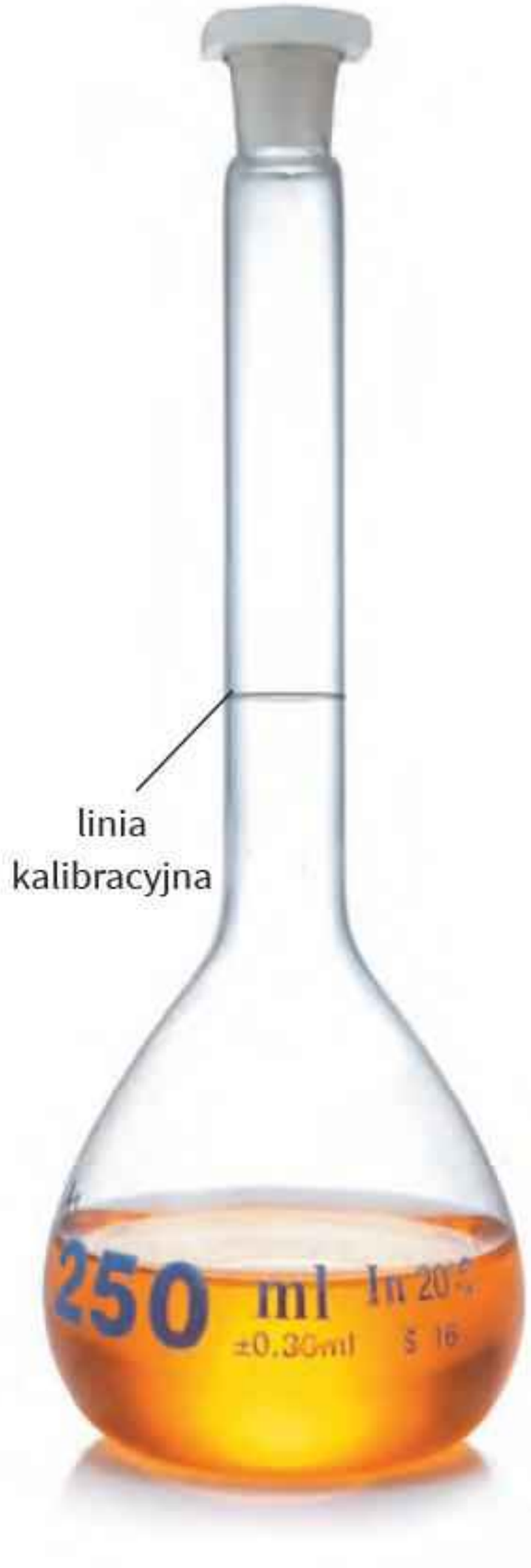
Odpowiedź: W celu przyrządzenia tego roztworu należy odważyć 10,6 g czystego Na_2CO_3.

PRZYKŁAD 26.2.

Opisz, w jaki sposób należy przyrządzić 100 cm^3 roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) o stężeniu 0,5 mol/dm^3, jeśli ma się do dyspozycji hydrat soli o wzorze $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$.

- 100 cm^3 = 0,1 dm^3
- $M_{CuSO_4 \cdot 5\ H_2O} = 250\ g/mol$
- Obliczamy liczbę moli soli: $n_{sól} = c_{sól} \cdot V = 0{,}5\ mol/dm^3 \cdot 0{,}1\ dm^3 = 0{,}05\ mol$.
- Wobec tego należy odważyć 0,05 mol · 250 g/mol = 12,5 g hydratu.

Odpowiedź: Należy odważyć 12,5 g hydratu $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ i rozpuścić go w takiej ilości wody, aby uzyskać 100 cm^3 roztworu.



Uwaga: **Objętość roztworu różni się od objętości samego rozpuszczalnika. Dlatego w celu przyrządzenia roztworu wodnego o ściśle określonym stężeniu trzeba dokładnie odważoną (odmierzoną) ilość substancji rozpuścić w nieco mniejszej ilości wody, a później dopełnić wodą do potrzebnej objętości.**

W celu przyrządzenia ściśle określonej objętości roztworu korzysta się z kolb miarowych. Taka kolba ma długą prostą szyjkę, na której jest zaznaczona kreska (tzw. linia kalibracyjna) odpowiadająca dokładnie objętości cieczy podanej na kolbie. Podczas przygotowywania roztworu trzeba uważać, żeby nie przekroczyć objętości oznaczonej kreską. Dlatego ostatnią porcję wody dodaje się po kropli, aż menisk cieczy będzie styczny do kreski.

◀ Kolba miarowa o pojemności 250 cm^3. Z informacji podanej na ściance kolby wynika, że prawidłowo przygotowany w niej roztwór będzie miał objętość 250 ± 0,3 cm^3

Przygotowanie roztworu o określonym stężeniu molowym



1. Obliczenie masy substancji potrzebnej do przyrządzenia roztworu.
2. Odważenie substancji.
3. Przeniesienie odważki do czystej kolby miarowej o odpowiedniej pojemności.
4. Dodanie niewielkiej ilości wody destylowanej i rozpuszczenie odważki.
5. Dopełnienie kolby wodą destylowaną do kreski wytrawionej na jej szyjce.
6. Dokładne wymieszanie roztworu.

Praktyczne znaczenie stężenia molowego

Korzystanie ze stężeń molowych jest wygodne, gdy trzeba dobrać ilości substratów do przeprowadzenia danej reakcji. Należy wtedy wziąć pod uwagę stosunek molowy reagentów wynikający ze zbilansowanego równania tej reakcji.
Na przykład wodorotlenek baru reaguje z kwasem fosforowym(V) zgodnie z równaniem:

$$3\ Ba(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$$

czyli stosunek molowy wodorotlenku do kwasu wynosi 3 : 2. Jeżeli są do dyspozycji roztwory $Ba(OH)_2$ i H_3PO_4 o jednakowych stężeniach, np. 0,1 mol/dm^3, w celu przeprowadzenia takiej reakcji należy zmieszać je w stosunku objętościowym 3 : 2.
Najprostszym przykładem wykorzystania stosunków molowych reagentów w analizie chemicznej może być odróżnienie roztworów dwóch kwasów – jednoprotonowego i dwuprotonowego na podstawie stechiometrii reakcji zobojętnienia, które przebiegają zgodnie z równaniami:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

NaOH
HCl
H_2SO_4

DOŚWIADCZENIE 26.1. Stechiometria reakcji zobojętnienia

Przygotowanie:

- dwie ponumerowane probówki (1 i 2);
- trzy pipety wielomiarowe lub strzykawki o poj. 5 cm^3;
- roztwór NaOH o stężeniu 0,5 mol/dm^3;
- alkoholowy roztwór fenoloftaleiny;
- niepodpisane roztwory:
  – HCl o stężeniu 0,5 mol/dm^3,
  – H_2SO_4 o stężeniu 0,5 mol/dm^3.



Wykonanie: Za pomocą pipety (lub strzykawki) wprowadźcie do obu probówek po 2 cm^3 roztworu NaOH i dodajcie po 2 krople roztworu fenoloftaleiny. Następnie pobierzcie do pipety (lub strzykawki) 3 cm^3 roztworu jednego z kwasów i powoli dodawajcie go do roztworu NaOH w probówce 1, aż do zaniku barwy (3). W ten sam sposób w probówce 2 przeprowadźcie reakcję z drugim kwasem (4).

Obserwacje: Fenoloftaleina zabarwiła roztwór NaOH na różowoczerwono (malinowo). W probówce 1 roztwór odbarwił się po dodaniu 2 cm^3 roztworu kwasu, a w probówce 2 po dodaniu 1 cm^3 roztworu kwasu.

Wnioski: Do probówki 1 został dodany roztwór HCl, a do probówki 2 roztwór H_2SO_4.

PRZYKŁAD 26.3.

Oblicz, jaką objętość kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm^3 należy zmieszać z 20 cm^3 roztworu węglanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3, żeby oba substraty przereagowały całkowicie.

Węglan sodu reaguje z kwasem solnym zgodnie z równaniem:

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + H_2O + CO_2$$

Stosunek molowy substratów wynosi 1 : 2.

Ze wzoru na stężenie molowe obliczamy liczbę moli węglanu sodu:

$$n = c_m \cdot V = 0{,}1\ mol/dm^3 \cdot 0{,}02\ dm^3 = 0{,}002\ mol$$

Ponieważ stosunek molowy węglanu do kwasu w tej reakcji wynosi 1 : 2, liczba moli kwasu powinna być równa $2 \cdot 0{,}002\ mol = 0{,}004\ mol$.

Ze wzoru na stężenie molowe obliczamy objętość kwasu:

$$V = \frac{n}{c_m} = \frac{0{,}004\ mol}{0{,}5\ mol/dm^3} = 0{,}008\ dm^3 = 8\ cm^3$$

Odpowiedź: Z roztworem węglanu sodu należy zmieszać 8 cm^3 kwasu solnego.

WARTO WIEDZIEĆ

Do przygotowania roztworów o ściśle określonym stężeniu molowym służą gotowe **odważki analityczne**. Są to zamknięte w ampułkach próbki czystych substancji – stałych lub ciekłych, w ilości podanej na etykiecie (najczęściej 0,1 mola). Ampułki mogą być szklane lub plastikowe, a niektóre z nich mają końcówki ułatwiające przeniesienie substancji do kolby miarowej.



▲ Odważki analityczne

PODSUMOWANIE

- **Stężenie molowe (c_m)** to stosunek liczby moli substancji rozpuszczonej do objętości roztworu wyrażonej w dm^3.

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

- **Objętość roztworu** zwykle różni się od objętości samego rozpuszczalnika. Fakt ten trzeba uwzględnić podczas sporządzania roztworu o określonym stężeniu molowym.
- **Kolby miarowe** to naczynia laboratoryjne, które pozwalają uzyskać daną objętość roztworu z dużą dokładnością. Kolby te służą do przyrządzania roztworów o określonych stężeniach molowych.

PYTANIA I ZADANIA

1. Oblicz, ile g hydratu $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ trzeba odważyć, aby przygotować 250 cm^3 roztworu tej soli o stężeniu 0,2 mol/dm^3.
2. Oblicz, ile g czystego H_2SO_4 znajduje się w 240 g roztworu tego kwasu o stężeniu 3,5 mol/dm^3, jeżeli jego gęstość wynosi 1,2 g/cm^3.
3. Na zobojętnienie roztworu wodorotlenku baru zużyto 32 cm^3 roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm^3. Oblicz, ile g wodorotlenku baru znajdowało się w badanym roztworze.



27. Mieszanie roztworów. Przeliczanie stężeń

- Obliczanie stężenia roztworu otrzymanego przez zmieszanie dwóch innych roztworów
- Przeliczanie stężeń

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o stężeniu procentowym i stężeniu molowym.

Obliczanie stężenia roztworu otrzymanego przez zmieszanie dwóch innych roztworów

Jeżeli roztwory 1 i 2 miesza się w celu otrzymania roztworu 3, stężenia i objętości tych roztworów oraz liczby moli zawartych w nich substancji można oznaczyć tak, jak w poniższej tabeli.

	Przed zmieszaniem		Po zmieszaniu
	roztwór 1	roztwór 2	roztwór 3
Stężenie molowe	c_{m1}	c_{m2}	c_{m3}
Liczba moli	n_1	n_2	n_3
Objętość	V_1	V_2	V_3

Po zmieszaniu roztworów o różnych stężeniach molowych liczba moli substancji rozpuszczonej równa się sumie liczb moli w roztworach przed zmieszaniem i objętość równa się sumie objętości tych roztworów, czyli:

$$n_3 = n_1 + n_2$$

oraz:

$$V_3 = V_1 + V_2$$

Korzystamy ze wzoru na stężenie molowe i zapisujemy:

$$c_{m3} \cdot V_3 = c_{m1} \cdot V_1 + c_{m2} \cdot V_2$$

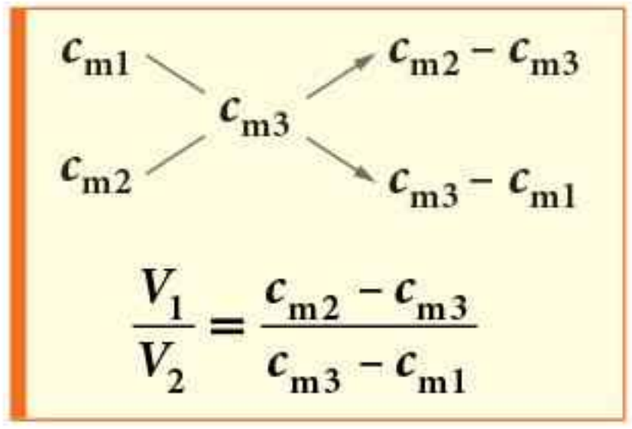
a następnie:

$$c_{m3}(V_1 + V_2) = c_{m1} \cdot V_1 + c_{m2} \cdot V_2$$

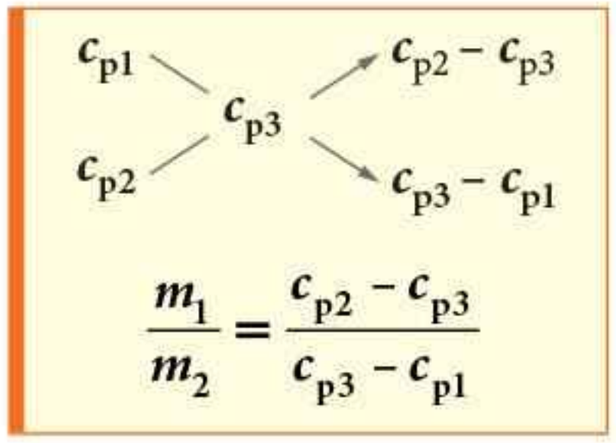
Ostatecznie otrzymujemy wzór:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_{m2} - c_{m3}}{c_{m3} - c_{m1}}$$

Otrzymana zależność między objętościami a stężeniami roztworów podczas mieszania stała się podstawą popularnej metody obliczeń, nazywanej **metodą krzyża** lub krzyżową. Zgodnie z tą metodą zapisuje się wartości stężeń roztworów c_1, c_2, c_3 tak jak na poniższym schemacie i oblicza „na krzyż" ich różnice. Stosunek tych różnic równa się stosunkowi objętości mieszanych roztworów.
Metodę krzyża można stosować też w obliczeniach dotyczących stężeń procentowych, ale wtedy otrzymuje się stosunek mas roztworów, które należy zmieszać.



$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_{m2} - c_{m3}}{c_{m3} - c_{m1}}$$

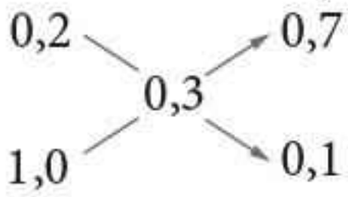


$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_{p2} - c_{p3}}{c_{p3} - c_{p1}}$$

PRZYKŁAD 27.1.

Oblicz, w jakim stosunku objętościowym należy zmieszać dwa roztwory o stężeniach 0,2 mol/dm^3 i 1,0 mol/dm^3, żeby otrzymać roztwór o stężeniu 0,3 mol/dm^3.

Możemy zastosować metodę krzyża:



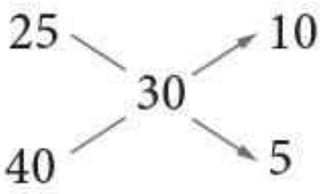
czyli: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{7}{1}$

Odpowiedź: Trzeba zmieszać 7 objętości roztworu 1 i 1 objętość roztworu 2.

PRZYKŁAD 27.2.

Oblicz, w jakim stosunku masowym należy zmieszać roztwory kwasu siarkowego(VI) o stężeniach 25 % i 40 %, żeby otrzymać roztwór o stężeniu 30 %.

Zapisujemy:



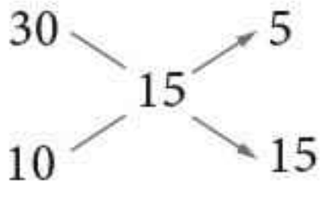
czyli: $\frac{m_{r1}}{m_{r2}} = \frac{10}{5} = \frac{2}{1}$

Odpowiedź: Roztwory trzeba zmieszać w stosunku masowym 2 : 1.

PRZYKŁAD 27.3.

Oblicz, ile g roztworu KNO_3 o stężeniu 30 % należy dodać do 60 g roztworu tej soli o stężeniu 10 %, aby otrzymać roztwór o stężeniu 15 %.

Zapisujemy:



czyli: $\frac{m_{r1}}{m_{r2}} = \frac{5}{15} = \frac{1}{3}$

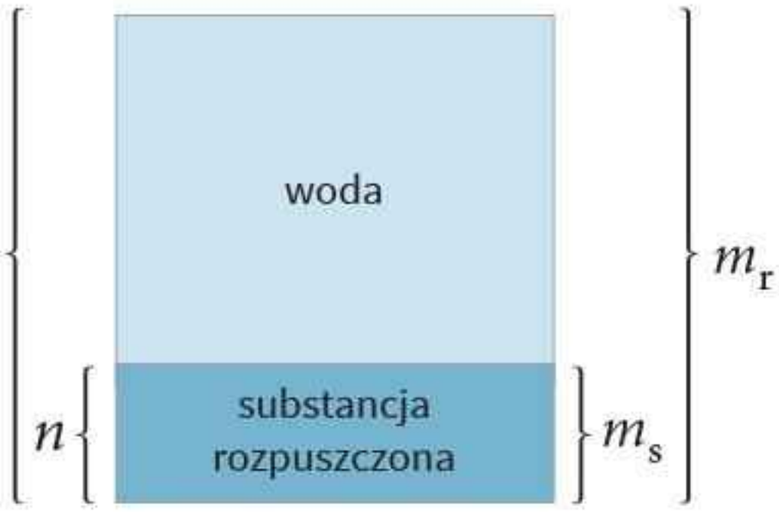
Oznacza to, że $m_{r1} = \frac{m_{r2}}{3}$. Gdy podstawimy $m_{r2} = 60$ g, otrzymujemy: $m_{r1} = 20$ g.

Odpowiedź: Należy dodać 20 g roztworu o stężeniu 30 %.

Przeliczanie stężeń

Dane stężenie procentowe roztworu można przeliczyć na stężenie molowe, jeżeli znana jest gęstość (d) i masa molowa substancji (M). Te same dane są potrzebne, żeby przeliczyć stężenie molowe na procentowe. Zależności między wielkościami opisującymi te dwa stężenia pokazane są na poniższym schemacie. Duży prostokąt oznacza określoną ilość roztworu, a mniejszy – ilość rozpuszczonej w nim substancji.

$$c_m = \frac{n}{V\,[\mathrm{dm^3}]}$$



$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\,\%$$

$$m_r = 1000 \cdot \mathrm{V}\,[\mathrm{dm^3}] \cdot d$$

$$m_s = n \cdot M$$

PRZYKŁAD 27.4.

Oblicz stężenie molowe roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 20 % i gęstości 1,225 g/cm³.

Najwygodniej jest takie przeliczenie przeprowadzić dla objętości roztworu $V = 1\ \mathrm{dm^3}$.
Jego masa wynosi: $m_r = 1000\ \mathrm{cm^3} \cdot 1{,}225\ \mathrm{g/cm^3} = 1225\ \mathrm{g}$.

Ze wzoru na stężenie procentowe: $m_s = \dfrac{m_r \cdot c_p}{100\,\%} = \dfrac{1225\ \mathrm{g} \cdot 20\,\%}{100\,\%} = 245\ \mathrm{g}$.

$M_{H_2SO_4} = 98\ \mathrm{g/mol}$, stąd: $n = 245\ \mathrm{g} / (98\ \mathrm{g/mol}) = 2{,}5\ \mathrm{mol}$, a ponieważ przyjęliśmy $V = 1\ \mathrm{dm^3}$, to $c_m = 2{,}5\ \mathrm{mol/dm^3}$.

Odpowiedź: Stężenie roztworu wynosi 2,5 mol/dm³.

PRZYKŁAD 27.5.

Oblicz stężenie procentowe roztworu KOH o stężeniu molowym 4,5 mol/dm³, jeżeli gęstość roztworu wynosi 1,2 g/cm³.

Najwygodniej jest takie przeliczenie przeprowadzić dla objętości roztworu $V = 1\ \mathrm{dm^3}$.
Jego masa wynosi: $m_r = 1000\ \mathrm{cm^3} \cdot 1{,}2\ \mathrm{g/cm^3} = 1200\ \mathrm{g}$.

Obliczamy masę czystego KOH: $m_s = n \cdot M$, czyli $m_s = 4{,}5\ \mathrm{mol} \cdot 56\ \mathrm{g/mol} = 252\ \mathrm{g}$.
Ze wzoru na stężenie procentowe:

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\,\% = \frac{252\ \mathrm{g}}{1200\ \mathrm{g}} \cdot 100\,\% = 21\,\%$$

Odpowiedź: Stężenie roztworu KOH wynosi 21 %.

Zależności, z których można korzystać podczas przeliczania stężeń:

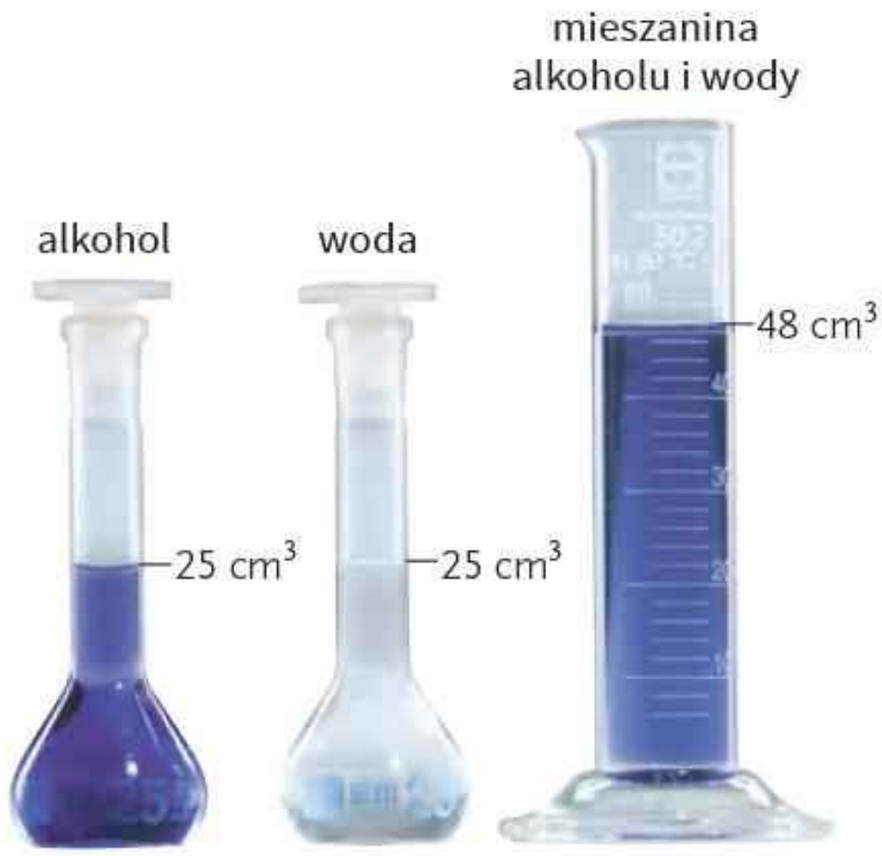
$$\boldsymbol{c_m = \frac{c_p \cdot 1000 \cdot d}{100\,\% \cdot M}}$$

$$\boldsymbol{c_p = \frac{c_m \cdot M}{1000 \cdot d} \cdot 100\,\%}$$

gdzie: c_m – stężenie molowe [mol/dm³]; c_p – stężenie procentowe [%]; d – gęstość roztworu [g/cm³]; M – masa molowa substancji rozpuszczonej [g/mol].

WARTO WIEDZIEĆ

Masa roztworu otrzymanego przez zmieszanie dwóch roztworów jest równa sumie mas tych roztworów, natomiast objętość mieszaniny cieczy nie musi równać się sumie objętości składników. Jeżeli obliczenia dotyczą niezbyt stężonych roztworów wodnych, to można zsumować ich objętości, jednak gdy miesza się np. etanol z wodą w stosunku 1 : 1, otrzymana objętość jest o ponad 2 % mniejsza od sumy objętości użytych składników.



Takie zjawisko nosi nazwę **kontrakcji objętości**. „Ubytek" poniżej 3 % może wydawać się nieznaczący, ale kiedy dotyczy skali przemysłowej, bywa bardzo istotny.

PODSUMOWANIE

- Podczas **mieszania roztworów o różnych stężeniach molowych** liczba moli substancji rozpuszczonej jest równa sumie liczb moli w dwóch roztworach i objętość otrzymanego roztworu jest równa sumie początkowych objętości.
- Podczas **mieszania roztworów o różnych stężeniach procentowych** masa substancji rozpuszczonej jest równa sumie mas tej substancji w dwóch roztworach i masa otrzymanego roztworu jest równa sumie początkowych mas dwóch roztworów.
- **Przeliczanie** stężenia molowego na procentowe i odwrotnie wygodnie jest prowadzić dla 1 dm^3 roztworu.

PYTANIA I ZADANIA

1. Oblicz, ile cm^3 roztworu KOH o stężeniu 2 mol/dm^3 należy dodać do 140 cm^3 roztworu o stężeniu 0,4 mol/dm^3, żeby otrzymać roztwór o stężeniu 0,6 mol/dm^3.
2. Oblicz, w jakim stosunku objętościowym zmieszano roztwory kwasu o stężeniach 20 % i 60 %, których gęstości wynosiły odpowiednio 1,2 g/cm^3 i 1,5 g/cm^3, jeżeli wiadomo, że otrzymano roztwór o stężeniu 30 %.
3. Oblicz, ile g 20-procentowego roztworu kwasu azotowego(V) potrzeba do zobojętnienia 150 cm^3 roztworu KOH o stężeniu 0,8 mol/dm^3.
4. Oblicz masę molową substancji, której 20-procentowy roztwór ma gęstość 1,20 g/cm^3, a jego stężenie molowe wynosi 6 mol/dm^3.
5. Roztwór pewnego kwasu o stężeniu 10 % mas. ma gęstość 1,08 g/cm^3. Rozstrzygnij, czy jest to kwas chlorowodorowy, bromowodorowy czy jodowodorowy, jeżeli wiadomo, że stężenie molowe tego roztworu wynosi 1,33 mol/dm^3.

Mieszaniny ciekłe

- **roztwory właściwe** – przezroczyste – $\phi < 1$ nm
- **koloidy** – mętne – 1 nm $< \phi <$ 500 nm
- **zawiesiny** – nieprzezroczyste – $\phi >$ 500 nm

koloid (zol) ⇄ (koagulacja / peptyzacja) ⇄ żel

Przykładowe metody rozdzielania mieszanin

Mieszaniny jednorodne	Mieszaniny niejednorodne
krystalizacja	przesiewanie na sitach
odparowanie rozpuszczalnika	za pomocą rozdzielacza
destylacja	sączenie lub sedymentacja i dekantacja
strącanie	flotacja
ekstrakcja	sublimacja

Rozpuszczalność

jest to masa substancji rozpuszczonej, która w danej temperaturze, w roztworze nasyconym, przypada na 100 g rozpuszczalnika.

Zwykle ze wzrostem temperatury rozpuszczalność	
ciał stałych rośnie	gazów maleje

Stężenia roztworów

stężenie procentowe

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\ \%$$

stężenie molowe

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

$$M \cdot c_m \cdot 100\ \% = 1000 \cdot d\ [g/cm^3] \cdot c_p$$

przeliczanie stężeń

1. Przepisz tekst do zeszytu i uzupełnij go wyrażeniami wybranymi z poniższego zbioru:

rozprasza • pochłania • nieprzezroczysty • przezroczysty • powyżej • poniżej • między • 500 nm • 1 nm

Roztwór właściwy składa się z rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, której cząstki mają średnicę ____. Jest on całkowicie ____. Jeżeli roztwór ____ światło, to nazywamy go koloidem. W koloidzie cząstki substancji rozproszonej mają średnicę ____.

2. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Do charakterystycznych cech koloidów należy brak barwy i wysoka temperatura wrzenia.	**P**	**F**
2.	Cząstki substancji rozproszonej w koloidach są mniejsze niż cząstki w zawiesinach, ale większe niż drobiny substancji rozpuszczonej w roztworach właściwych.	**P**	**F**
3.	Mgła jest koloidem, w którym fazą rozpraszającą jest powietrze, a substancją rozproszoną woda.	**P**	**F**

3. Opisz krótko czynności, jakie musisz wykonać, żeby rozdzielić mieszaninę piasku i soli kuchennej.

4. Benzen (C_6H_6) jest cieczą o gęstości mniejszej niż 1 g/cm^3 (w temperaturze pokojowej). W celu zbadania innych właściwości benzenu wprowadzono kilka cm^3 tej substancji do probówki z wodą bromową i wytrząsano. Po pewnym czasie zawartość probówki wyglądała tak jak na zdjęciu obok.

a) Wyjaśnij, dlaczego ciecze utworzyły dwie warstwy.

b) Napisz w zeszycie nazwę procesu, który spowodował, że górna warstwa zabarwiła się na żółto.



5. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	W celu wydzielenia jodu z jego roztworu w chloroformie należy odparować rozpuszczalnik.	**P**	**F**
2.	Dwie niemieszające się ciecze można rozdzielić metodą sączenia przez bibułę filtracyjną umieszczoną na lejku.	**P**	**F**
3.	Destylacja może służyć do rozdzielenia mieszaniny cieczy na składniki, które mają różne wartości temperatury wrzenia.	**P**	**F**

6. W naczyniu znajdowało się 250 cm^3 roztworu soli o stężeniu 10 % i gęstości 1,06 g/ cm^3. W celu zwiększenia ilości tego roztworu dodano do niego 3,5 g soli i tyle wody, żeby stężenie nie uległo zmianie.
Oblicz końcową masę roztworu.

7. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Jeżeli sól wykazuje typową dla ciał stałych zależność rozpuszczalności od temperatury, to ogrzanie jej nasyconego roztworu spowoduje, że stanie się on nienasycony.	**P**	**F**
2.	Masa nasyconych roztworów większości soli nie ulega zmianie podczas ochładzania.	**P**	**F**
3.	Pod stałym ciśnieniem rozpuszczalność tlenu w wodzie jest mniejsza w temperaturze 20 °C niż w temperaturze 10 °C.	**P**	**F**

Informacja do zadań 8. i 9.
Pewna sól AB ma w temperaturze 50 °C rozpuszczalność 60 g, a w temperaturze 30 °C jej nasycony roztwór ma stężenie 20 %. W zakresie 20–60 °C rozpuszczalność tej soli zmienia się liniowo z temperaturą.

8. Narysuj wykres rozpuszczalności soli AB w zakresie wartości temperatury 20–60 °C.

9. Przygotowano 240 g nasyconego roztworu soli AB w temperaturze 50 °C, a następnie ten roztwór ochłodzono do temperatury 30 °C.
Oblicz masę soli, która wykrystalizowała.

10. W celu zbadania stężenia molowego roztworu HCl dodawano powoli ten kwas do naczynia zawierającego węglan sodu o masie 636 mg. Do chwili, kiedy cały węglan przereagował z wydzieleniem CO_2, zużyto 12 cm^3 kwasu solnego.
Napisz równanie przebiegającej reakcji i oblicz stężenie molowe roztworu HCl.

11. Rozpuszczono w wodzie 1120 cm^3 amoniaku i otrzymano 50 cm^3 roztworu.
Oblicz, jaka objętość roztworu H_2SO_4 o stężeniu 0,01 mol/dm^3 jest potrzebna do zobojętnienia 20 cm^3 roztworu amoniaku.

12. Zmieszano jedną objętość 40-procentowego roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,47 g/cm^3 z dwiema objętościami roztworu tego samego kwasu o stężeniu 3 mol/dm^3.
Oblicz stężenie molowe otrzymanego roztworu.

13. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Jeżeli roztwory dwóch różnych kwasów mają takie same stężenia procentowe, to mają zawsze takie same stężenia molowe.	**P**	**F**
2.	W celu otrzymania 500 cm^3 roztworu soli o określonym stężeniu molowym należy odważyć odpowiednią ilość tej soli i rozpuścić ją w 500 cm^3 wody.	**P**	**F**
3.	Podczas rozcieńczania roztworu jego stężenie molowe jest odwrotnie proporcjonalne do objętości.	**P**	**F**

Informacja do zadań 14. i 15.
Poniższa tabela przedstawia rozpuszczalność $CuSO_4$ w zależności od temperatury.

Temperatura, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
R, g/100 g wody	14,3	17,4	20,7	25	28,5	33,3	40	48	55	65,5	75,4

14. Do układu zamkniętego wprowadzono 140 g wody i 50 g bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II). Powstały układ utrzymywano w temperaturze 20 °C.
Przepisz poniższe zdania do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami. Uzupełnij puste miejsca. Stężenie procentowe roztworu określ z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

I. Roztwór właściwy powstały w układzie o temperaturze 20 °C to roztwór (nasycony / nienasycony / przesycony). Stężenie procentowe tego roztworu wynosi ____.

II. Stężenie procentowe roztworu o temperaturze 20 °C (wzrośnie / zmaleje / nie zmieni się) po schłodzeniu układu do temperatury 10 °C.

III. Stężenie procentowe roztworu powstałego przez ogrzanie układu do temperatury 50 °C wynosi ____.

IV. Masa substancji rozpuszczonej w układzie o temperaturze 60 °C jest (większa niż / mniejsza niż / taka sama jak) masa substancji rozpuszczonej w układzie o temperaturze 70 °C i (większa niż / mniejsza niż / taka sama jak) masa substancji rozpuszczonej w układzie o temperaturze 50 °C.

15. Oblicz masę soli uwodnionej o wzorze $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, jaka wykrystalizuje po schłodzeniu 170 g roztworu nasyconego siarczanu(VI) miedzi(II) od temperatury 80 °C do 20 °C. Wynik podaj z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.

16. W chemii oprócz stężenia procentowego i molowego stosuje się także pojęcie stężenia molalnego. Stężenie to określa liczbę moli substancji rozpuszczonej w danej masie rozpuszczalnika i najczęściej wyrażane jest w molach substancji na kilogram rozpuszczalnika, mol/kg.
Uzupełnij tabelę w zeszycie.

Substancja rozpuszczona	Gęstość roztworu wodnego, g/cm^3	Stężenie procentowe	Stężenie molowe, mol/dm^3	Stężenie molalne, mol/kg
NH_3	0,94	15,00 %		
K_2CO_3	1,18		2,05	
CH_3COOH	1,05			11,70

17. Oblicz stężenie molowe roztworu powstałego przez zmieszanie 150 g roztworu $CaCl_2$ o stężeniu 1,41 mol/dm^3 i gęstości 1,12 g/cm^3 z 350 cm^3 roztworu $CaCl_2$ o stężeniu 40 % i gęstości 1,40 g/cm^3, jeżeli wiadomo, że gęstość roztworu końcowego wynosi 1,33 g/cm^3. Wynik podaj z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. Oceń, czy w trakcie mieszania roztworów zachodzi zjawisko kontrakcji.

18. Siarkowodór jest gazem trującym. W poniższych tabelach podano takie stężenia H_2S w powietrzu, które są niebezpieczne dla zdrowia i życia, a także wartości rozpuszczalności tego gazu w wodzie w zależności od temperatury.

Rozpuszczalność H_2S, g/100 g wody			
0 °C	20 °C	40 °C	60 °C
0,71	0,39	0,25	0,15

Stężenie $H_2S_{(g)}$		
6 mg/m^3	100 mg/m^3	1000 mg/m^3
zagrożenie dla zdrowia	niebezpieczeństwo utraty wzroku	zagrożenie dla życia

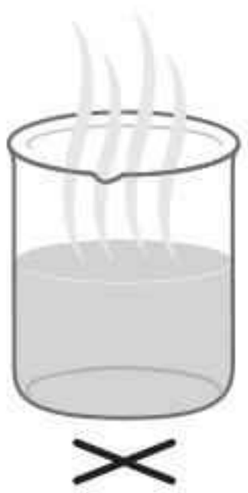
W pracowni chemicznej o wymiarach 5 m × 5 m × 2,5 m ogrzewano 500 g nasyconego w temperaturze 20 °C wodnego roztworu H_2S. Proces prowadzono pod dygestorium. Ogrzewanie przerwano, gdy roztwór osiągnął temperaturę 40 °C.

Ustal, czy gdyby cały wydzielony gaz dostał się do pracowni, stanowiłby on niebezpieczeństwo dla pracujących tam osób.

19. Przeprowadzono dwa doświadczenia, w których roztworem wyjściowym był roztwór oznaczony numerem II.

Dopasuj schematy doświadczeń (I.–III.) do stężeń roztworów w zlewkach.

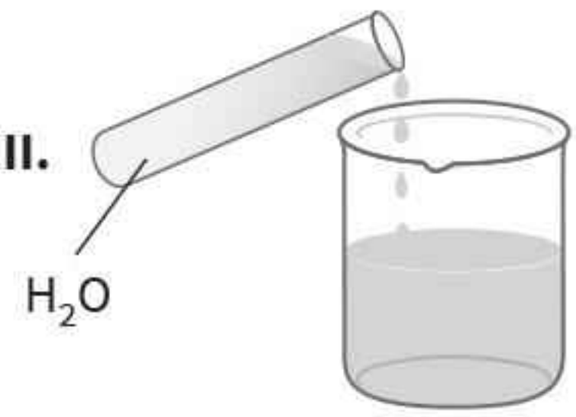
I.



II.



III.



0,25 mol/dm^3 – schemat nr ☐ 0,30 mol/dm^3 – schemat nr ☐

0,35 mol/dm^3 – schemat nr ☐

20. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	W 1 dm^3 roztworu glukozy o stężeniu 1 mol/dm^3 znajduje się $6{,}02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek cukru.	**P**	**F**
2.	Jeżeli w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 rozpuszczono w niewielkiej ilości wody destylowanej 1,0 g chlorku potasu, a następnie uzupełniono kolbę wodą destylowaną do kreski, to uzyskano roztwór o stężeniu 0,10 mol/dm^3.	**P**	**F**
3.	Jeżeli w takiej samej objętości wody rozpuści się takie same masy dwóch różnych substancji, to stężenie molowe powstałych roztworów będzie takie samo.	**P**	**F**
4.	Do zobojętnienia 5 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 2 mol/dm^3 trzeba użyć 10 cm^3 roztworu $Ba(OH)_2$ o stężeniu 0,5 mol/dm^3.	**P**	**F**

REAKCJE W ROZTWORACH

- Dysocjacja elektrolityczna
- Teoria Brønsteda i Lowry'ego
- Skala pH. Wskaźniki pH
- Stopień dysocjacji
- Równowagi w roztworach słabych elektrolitów
- Reakcje jonowe
- Hydroliza soli
- Miareczkowanie kwas–zasada
- Równowagi w roztworach substancji trudno rozpuszczalnych



28. Dysocjacja elektrolityczna

- Elektrolity i nieelektrolity
- Dysocjacja elektrolityczna soli
- Dysocjacja elektrolityczna zasad i kwasów

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o budowie substancji jonowych i kowalencyjnych.

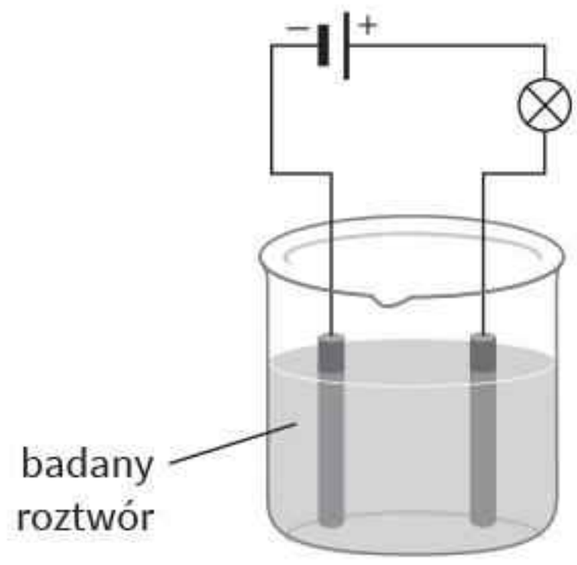
Elektrolity i nieelektrolity

W wodzie można rozpuścić zarówno substancje o budowie jonowej (np. sole), jak i polarne związki kowalencyjne, zwłaszcza te, których cząsteczki są zdolne do tworzenia wiązań wodorowych (np. alkohole lub cukry). Otrzymane roztwory różnią się jednak właściwościami – m.in. przewodnictwem prądu elektrycznego. Można się o tym przekonać samemu – wystarczy wykonać proste doświadczenie.

DOŚWIADCZENIE 28.1. **Badanie przewodnictwa elektrycznego roztworów sacharozy i soli**

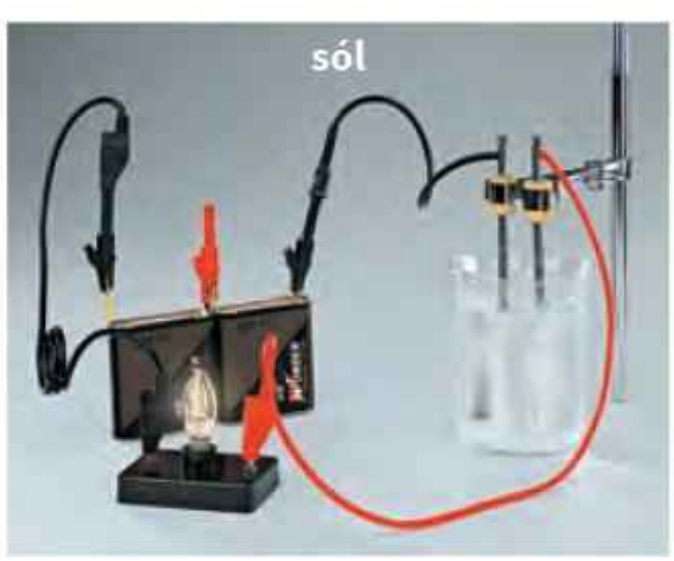
Przygotowanie:

- trzy zlewki o poj. 150 cm^3;
- bateria płaska;
- mała żarówka w oprawce;
- dwa kable z końcówkami do podłączenia;
- dwie elektrody (pałeczki grafitowe, gwoździe);
- woda destylowana;
- sacharoza;
- rozpuszczalna sól, np. NaCl.



Wykonanie: Do każdej z trzech zlewek wlejcie ok. 100 cm^3 wody destylowanej. W pierwszej niech zostanie sama woda, w drugiej przygotujcie roztwór sacharozy (z jednej łyżeczki tego cukru), a w trzeciej – roztwór chlorku sodu (również z jednej łyżeczki soli). Dwie elektrody połączcie przewodami elektrycznymi z baterią oraz z żarówką, tak jak przedstawiono na zdjęciu. Następnie po kolei zanurzajcie elektrody w zlewkach: z wodą, z roztworem cukru, z roztworem soli.

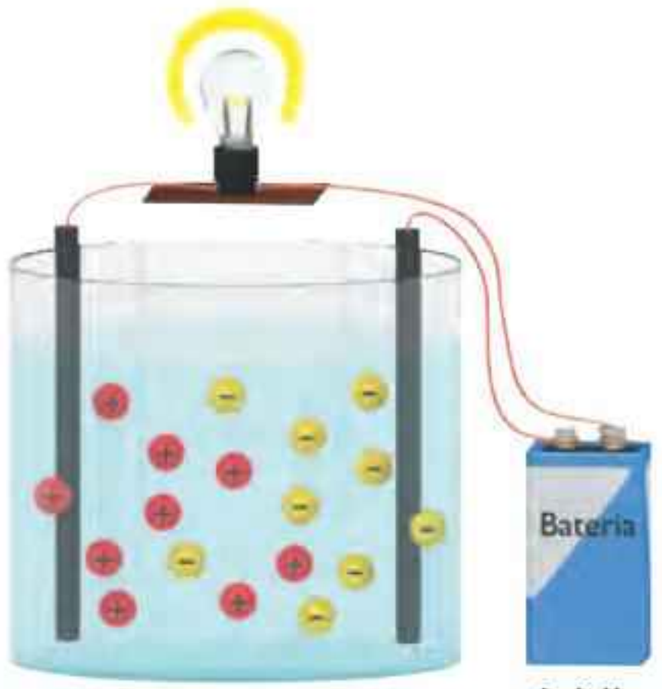




Obserwacje: Gdy elektrody były zanurzone w wodzie destylowanej lub w roztworze sacharozy, żarówka się nie świeciła. Świecenie można było zaobserwować dopiero po włożeniu elektrod do roztworu soli.

Wnioski: Ani woda destylowana, ani roztwór sacharozy nie przewodzą prądu elektrycznego. Roztwór soli ma inne właściwości, bo jest przewodnikiem prądu.

Zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego jest skutkiem obecności swobodnych jonów, które mogą się przemieszczać w roztworze: kationy wędrują do elektrody połączonej z ujemnym biegunem baterii, a aniony do elektrody połączonej z biegunem dodatnim. Substancje, których roztwory przewodzą prąd elektryczny, nazywamy **elektrolitami**, a te, których roztwory nie przewodzą prądu – **nieelektrolitami**. Sole są przewodnikami prądu również w stanie stopionym, gdyż w wysokiej temperaturze sieć krystaliczna ulega zniszczeniu i jony są z niej uwalniane.



▲ Kationy wędrują do elektrody ujemnej, a aniony do dodatniej

Podczas doświadczenia można było również zaobserwować, że w zlewce z roztworem soli zaczęły się pojawiać pęcherzyki gazu, świadczące o przebiegu reakcji chemicznych na elektrodach.

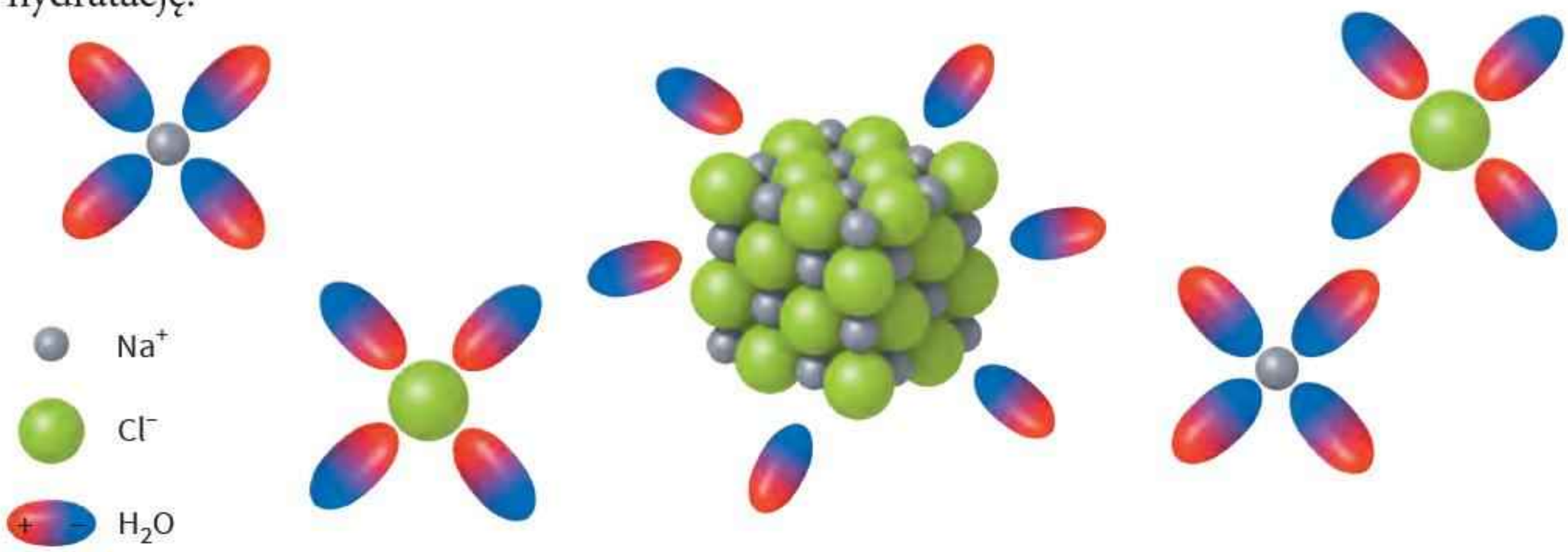
Jest to zachowanie typowe dla elektrolitów. W przeciwieństwie do przewodnictwa elektronowego w metalach, które nie ma skutków chemicznych, przewodnictwo jonowe związane jest z reakcjami polegającymi m.in. na rozładowywaniu się jonów.

Dysocjacja elektrolityczna soli

Podczas rozpuszczania w wodzie chlorek sodu uległ **rozpadowi na jony**, czyli zaszła **dysocjacja elektrolityczna** tej soli. Proces ten polega na tym, że przyciąganie elektrostatyczne między dipolami wody a jonami przezwycięża wzajemne oddziaływania jonów w sieci krystalicznej. Kationy i aniony przechodzą do roztworu otoczone cząsteczkami wody, czyli hydratowane. Hydratacja jonów osłabia ich wzajemne przyciąganie w roztworze. Proces dysocjacji elektrolitycznej chlorku sodu można więc opisać równaniem:

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Dolny indeks (aq, od łacińskiego *aqua* – woda) przy symbolach jonów oznacza ich hydratację.



▲ W roztworze soli występują oddziaływania jon–dipol, które zastępują oddziaływania jon–jon w krysztale soli i dipol–dipol w wodzie

Dysocjacja elektrolityczna zasad i kwasów

Nie tylko roztwory soli są elektrolitami. Za pomocą doświadczenia podobnego do poprzedniego można zbadać przewodnictwo elektryczne roztworów kwasów i zasad.

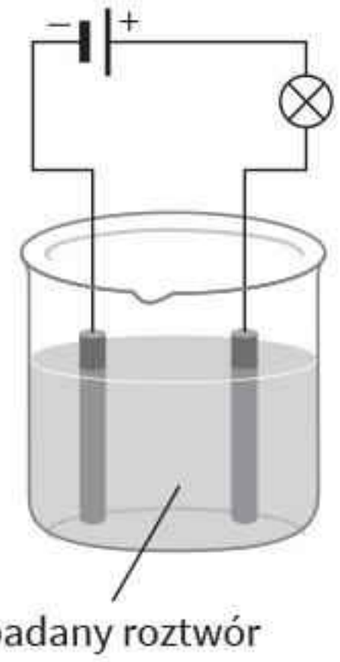


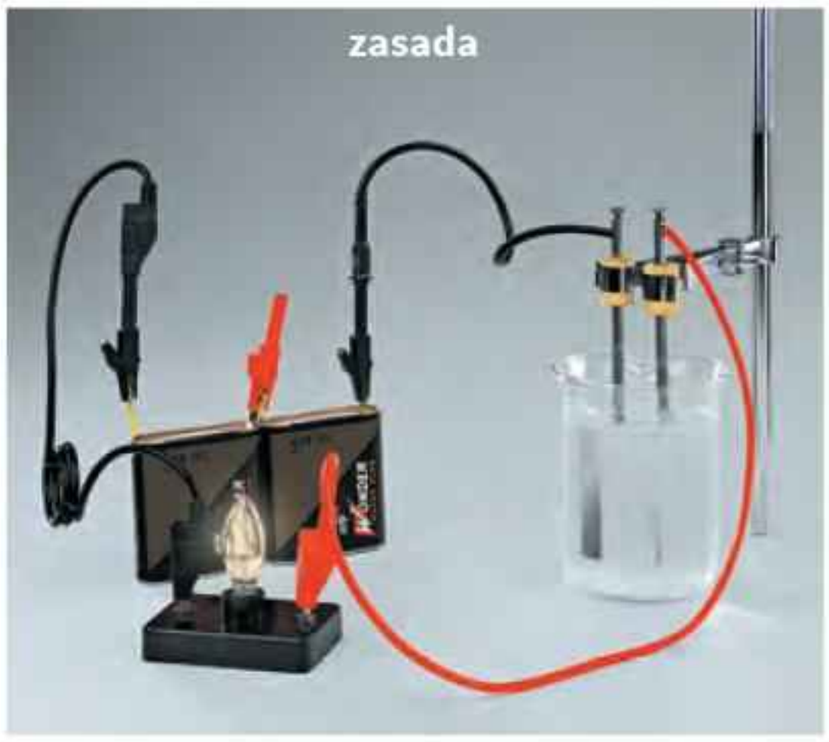
NaOH
HCl

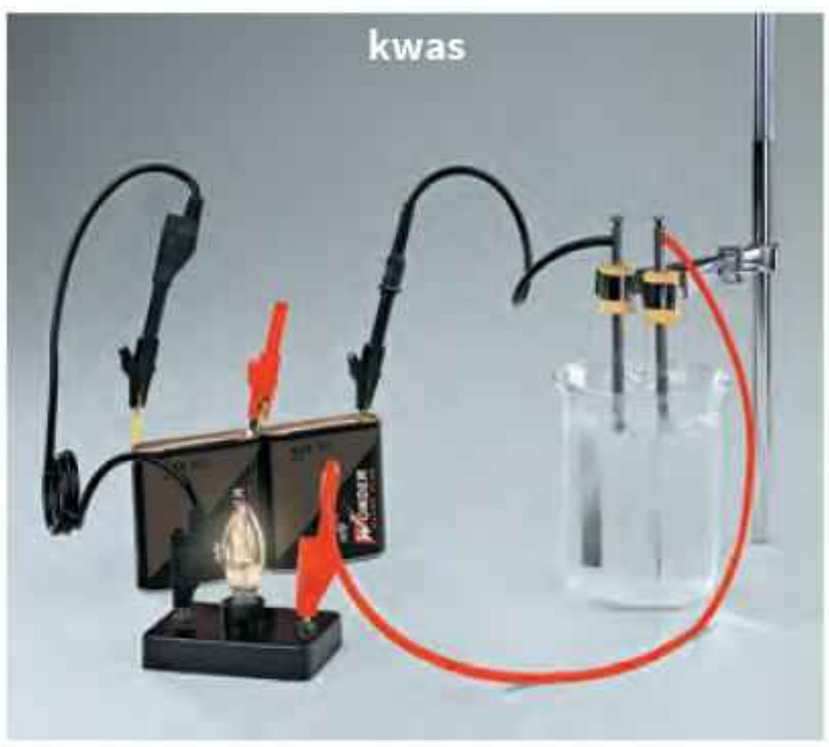
DOŚWIADCZENIE 28.2. Badanie przewodnictwa elektrycznego roztworów NaOH i HCl

Przygotowanie:

- dwie zlewki o poj. 150 cm^3;
- bateria płaska;
- mała żarówka w oprawce;
- dwa kable z końcówkami do podłączenia;
- dwie elektrody (pałeczki grafitowe, gwoździe);
- roztwór NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm^3;
- roztwór HCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3;
- alkoholowy roztwór fenoloftaleiny;
- roztwór oranżu metylowego.



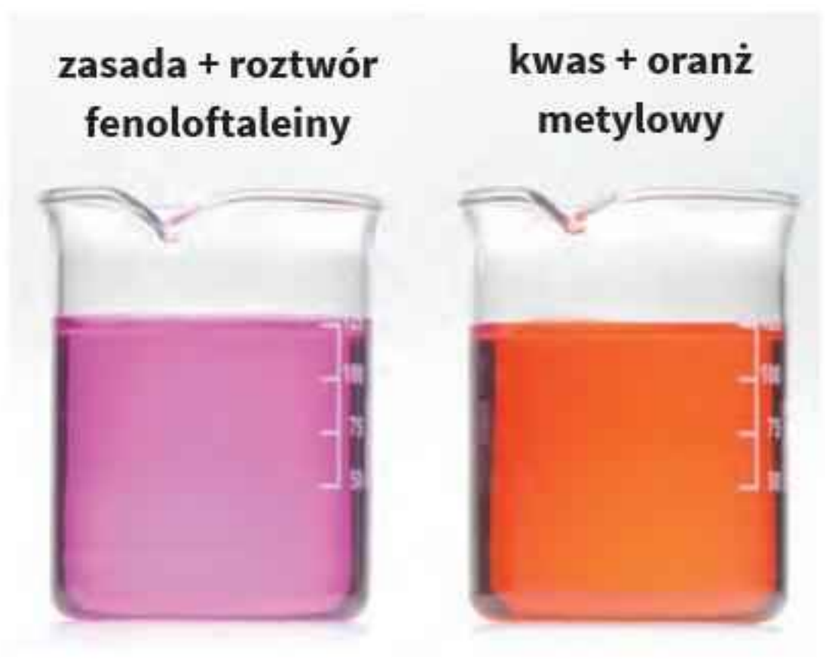




Wykonanie: Do jednej zlewki wlejcie ok. 100 cm^3 roztworu NaOH, a do drugiej taką samą objętość roztworu HCl. Elektrody połączcie kablami z baterią oraz z żarówką, tak jak w doświadczeniu 28.1. Następnie po kolei zanurzajcie elektrody w zlewkach: z roztworem NaOH i z roztworem HCl. Po zbadaniu przewodnictwa dodajcie do roztworu NaOH kilka kropli fenoloftaleiny, a do roztworu HCl – kilka kropli oranżu metylowego.

Obserwacje: Żarówka świeciła się po zanurzeniu elektrod w obu roztworach i w każdej ze zlewek (i tej z roztworem zasady, i tej z roztworem kwasu) pojawiały się pęcherzyki gazu. Roztwór NaOH po dodaniu roztworu fenoloftaleiny zabarwił się na różowoczerwono (malinowo), a roztwór HCl po dodaniu oranżu – na czerwono.

Wnioski: Zarówno roztwór NaOH, jak i roztwór HCl przewodzą prąd elektryczny. Za pomocą wskaźników wykazano, że w roztworze NaOH znajdują się jony OH^-, a w roztworze kwasu – jony H^+.



Doświadczenie potwierdziło, że dysocjacji w wodzie ulegają nie tylko sole, ale też inne związki o budowie jonowej, np. wodorotlenki aktywnych metali, takie jak NaOH. Dysocjacja przebiega zgodnie z równaniem:

$$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

W roztworze znajdują się hydratowane jony Na^+ i OH^-, które uczestniczą w przewodzeniu prądu elektrycznego. Obecność jonów wodorotlenkowych wykryto za pomocą fenoloftaleiny. Fakt występowania jonów OH^- w wodnych roztworach wodorotlenków aktywnych metali stał się, zgodnie z teorią Arrheniusa [areniusa], podstawą zakwalifikowania tej grupy związków do zasad. Według Arrheniusa **zasady są to substancje, które w rozworach wodnych oddysocjowują jony OH^-**.

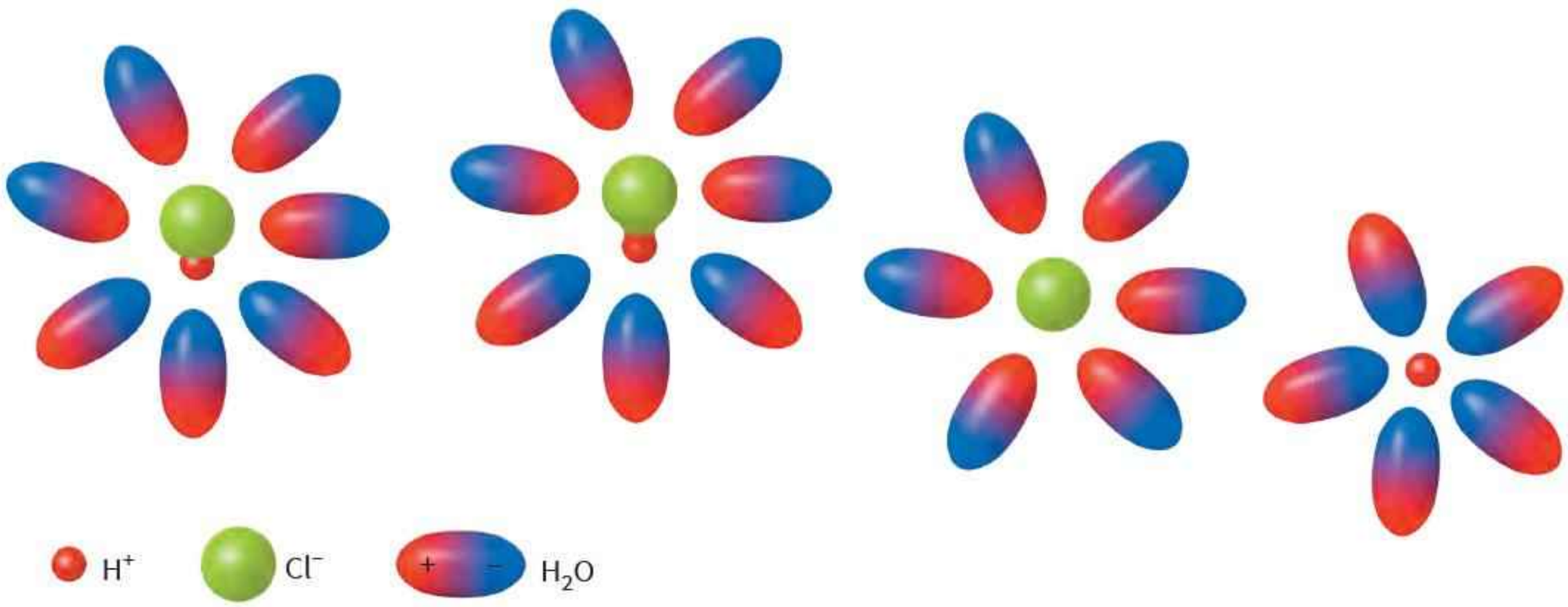
To samo doświadczenie pokazało, że nie tylko związki o budowie jonowej ulegają dysocjacji elektrolitycznej. W cząsteczce HCl występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane, które pod wpływem dipoli wody ulega zerwaniu w taki sposób, że wspólna para elektronowa pozostaje przy atomie chloru. Tak powstają hydratowane jony: aniony chlorkowe Cl^- i kationy wodoru H^+. Dysocjację chlorowodoru opisuje równanie:

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Obecność kationów H^+ została potwierdzona za pomocą oranżu metylowego. Roztwór wodny HCl nazywany jest kwasem solnym, ponieważ zgodnie z definicją Arrheniusa **kwasy są to substancje, które w roztworach wodnych oddysocjowują jony H^+**.

W zapisie równań reakcji przebiegających w roztworach wodnych często pomija się indeks (aq) przy symbolach jonów, ale nie należy zapominać, że zawsze są one hydratowane.

Dla podkreślenia, że jon H^+ jako proton nie występuje w roztworze wodnym w stanie wolnym, często zapisuje się jego wzór jako H_3O^+ i nazywa **jonem oksoniowym**. Ten jon też jest hydratowany, czyli otoczony cząsteczkami wody, więc oba wzory H_3O^+ i H^+ są uproszczone, ale stosuje się je dla wygody zapisu równań reakcji.



▲ Cząsteczka HCl w wyniku oddziaływania z dipolami wody rozpada się na jony

Sole i wodorotlenki metali rozpuszczalne w wodzie występują w roztworze wyłącznie w postaci jonów. Jest to konsekwencją ich jonowej budowy (patrz rozdział 16.). Także chlorowodór, będący związkiem kowalencyjnym, podczas rozpuszczania w wodzie ulega całkowitej dysocjacji, podobnie jak kwasy azotowy(V), siarkowy(VI)

i chlorowy(VII). **Substancje ulegające całkowitej dysocjacji nazywamy mocnymi elektrolitami.** Z kolei w roztworach słabych elektrolitów tylko niewielka część cząsteczek ulega rozpadowi na jony.

WARTO WIEDZIEĆ

Nazwą „elektrolit" określa się nie tylko substancję dysocjującą na jony. Elektrolity (w nieco innym znaczeniu) to różnego rodzaju materiały przewodzące, ciekłe lub stałe. Wspólną cechą elektrolitów jest jonowy charakter przewodnictwa elektryczności. Najbardziej znanym ciekłym elektrolitem jest roztwór kwasu siarkowego(VI), którym napełnione są akumulatory ołowiowe. Stałymi elektrolitami mogą być polimery przewodzące lub materiały ceramiczne o strukturze umożliwiającej przemieszczanie się jonów. Znajdują one coraz więcej zastosowań w różnego rodzaju bateriach i akumulatorach.



PODSUMOWANIE

- **Elektrolity** to substancje, których roztwory przewodzą prąd elektryczny. Związki jonowe są przewodnikami prądu również w stanie stopionym.
- **Dysocjacja elektrolityczna** to rozpad substancji na jony pod wpływem wody.
- **Zasady** według Arrheniusa to substancje, które w rozworach wodnych oddysocjowują jony OH^-.
- **Kwasy** według Arrheniusa to substancje, które w roztworach wodnych oddysocjowują jony H^+.
- **Sole i wodorotlenki metali rozpuszczalne w wodzie** występują w roztworze wyłącznie w postaci jonów.
- **Mocny elektrolit** to substancja ulegająca całkowitej dysocjacji.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj przykłady trzech elektrolitów i trzech substancji, które nie są elektrolitami.
2. Podaj wspólną cechę roztworów wodnych kwasów, zasad i soli.
3. Wskaż wśród podanych wzory substancji, które są elektrolitami: H_2O, KBr, CH_3OH, KOH.
4. Wyjaśnij, czym się różni przewodzenie prądu przez metale i przez elektrolity.



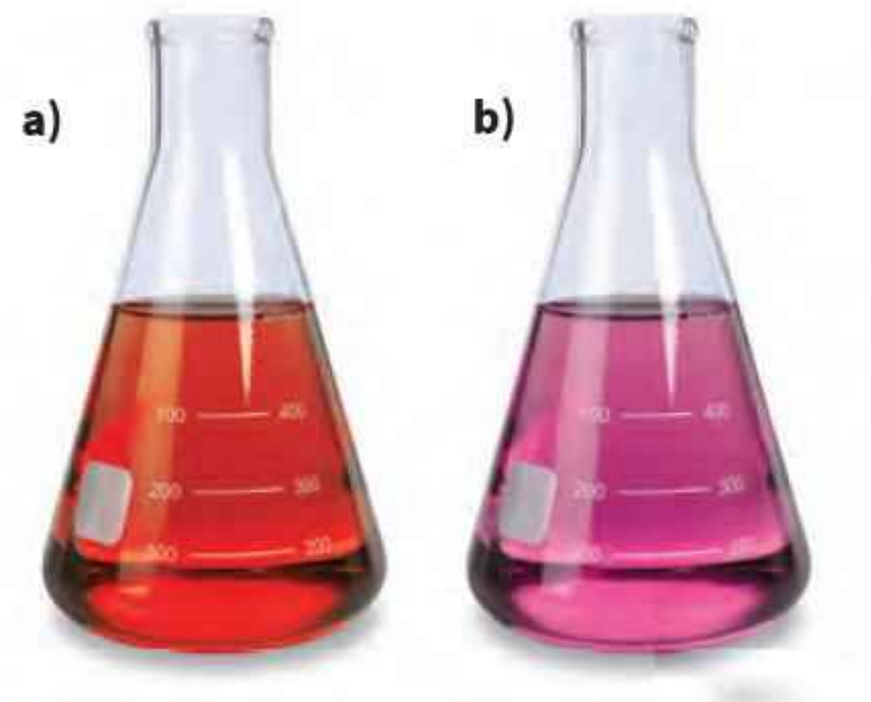
29. Teoria Brønsteda i Lowry'ego

- Podobieństwa i różnice dwóch teorii kwasowo-zasadowych
- Sprzężona para kwas–zasada
- Amfiproty

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o kwasach i zasadach.

Podobieństwa i różnice dwóch teorii kwasowo-zasadowych

Definicje kwasów i zasad Arrheniusa opisują zachowanie tych substancji w roztworach wodnych. Woda jest w tej teorii traktowana jako środowisko niezbędne do ujawnienia się właściwości kwasowych lub zasadowych, gdyż powoduje ona dysocjację kwasów lub zasad. W wyniku tego procesu uwalniają się jony H^+ lub OH^-, co można wykryć za pomocą odpowiednich wskaźników.



▲ Roztwór HCl z dodatkiem oranżu metylowego (a) i roztwór NaOH z dodatkiem fenoloftaleiny (b)

W roztworach wodnych przeprowadza się też wiele reakcji z udziałem kwasów i zasad, m.in. reakcje otrzymywania soli. Jeżeli np. zmiesza się wodę amoniakalną i kwas solny, zajdzie reakcja, której produktem będzie roztwór wodny chlorku amonu. Reakcję tę można opisać równaniem w formie cząsteczkowej:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

W identyczny sposób zapisuje się równanie reakcji amoniaku z chlorowodorem zachodzącej w fazie gazowej, czyli bez udziału wody. Spostrzeżenie to prowadzi do wniosku, że **gazowy HCl też jest kwasem, a gazowy amoniak – zasadą**.



▲ Biały dym tworzą kryształki powstającej w powietrzu soli – chlorku amonu

Taka interpretacja syntezy chlorku amonu nie daje się pogodzić z teorią Arrheniusa, ale jest słuszna w świetle teorii kwasów i zasad sformułowanej przez Brønsteda.

W pracy opublikowanej w 1923 r. duński chemik Johannes N. Brønsted [johanes brensted] przedstawił definicje kwasów i zasad

nieograniczające się do roztworów wodnych. Kwasami nazwał drobiny (cząsteczki lub jony) zdolne do odszczepienia protonu (H^+), a zasadami – drobiny zdolne do przyłączenia protonu. **Według teorii Brønsteda kwasy są donorami protonów (jonów H^+), a zasady – akceptorami.** (W tym samym roku analogiczną teorię kwasów i zasad opublikował brytyjski chemik Thomas M. Lowry [tomas laury]. Często jednak w uproszczeniu nazywa się ją teorią Brønsteda).

Kwasem Brønsteda jest więc gazowy chlorowodór, ale również np. kwas octowy, znany jako jeden z kwasów Arrheniusa.

Można zauważyć, że definicje zasady w teorii Arrheniusa i Brønsteda różnią się znacznie bardziej niż definicje kwasów. Zasady Brønsteda nie muszą zawierać jonów OH^-, tylko mają przyłączać jony H^+. W myśl tej teorii zasadą jest gazowy amoniak, gdy reaguje z chlorowodorem.

Wiadomo, że fenoloftaleina służy do wykrywania zasad, bo barwi się na malinowo w roztworze o dużym stężeniu jonów OH^-. Można więc zapytać, czy wskaźnik ten nadaje się do wykrywania zasad Brønsteda, skoro nie muszą one zawierać jonów OH^-.

W doświadczeniu przedstawionym na zdjęciu obok barwa fenoloftaleiny pokazuje, że roztwór amoniaku w wodzie zawiera nadmiar jonów OH^-. Powstają one w reakcji opisanej równaniem:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Wobec tego można uznać, że roztwory wodne zasad Brønsteda mają właściwości analogiczne do roztworów zasad Arrheniusa.



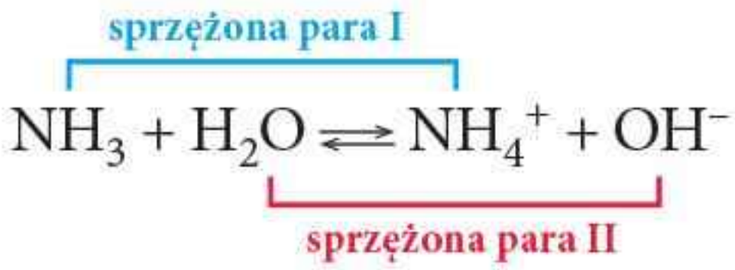
▲ Gazowy amoniak wciąga do kolby wodę z dodatkiem fenoloftaleiny

Sprzężona para kwas–zasada

W reakcji amoniaku z wodą zasada NH_3 w wyniku przyłączenia protonu ulega przemianie w jon NH_4^+. Jest to proces odwracalny, bo jon NH_4^+ w reakcji z jonem OH^- pozbywa się protonu i daje zasadę NH_3. Oznacza to, że jon OH^- jest zasadą Brønsteda, a jon NH_4^+ jest kwasem. W reakcji z amoniakiem woda pełni funkcję kwasu.

Reagenty, których drobiny różnią się tylko obecnością protonu, nazywamy – zgodnie z teorią Brønsteda – sprzężoną parą kwas–zasada.

Przykład ten pokazuje, że w teorii Brønsteda woda jest nie tylko środowiskiem, w którym ujawniają się kwasowe lub zasadowe właściwości, lecz także reagentem biorącym udział w przekazywaniu protonu.



Dysocjację kwasową zgodnie z teorią Brønsteda można opisać następująco:



Woda pełni tu funkcję zasady, a sprzężonym z nią kwasem jest jon oksoniowy H_3O^+. Równanie to pokazuje również, że **aniony reszt kwasowych są zasadami Brønsteda**. W tabeli 29.1 zestawiono wzory przykładowych kwasów i sprzężonych z nimi zasad. Warto zwrócić uwagę, że w tabeli nie zamieszczono wzorów mocnych kwasów Arrheniusa, takich jak np. HNO_3. Ten kwas nie występuje w stanie bezwodnym, a w roztworze jest całkowicie zdysocjowany. Oznacza to, że kwasem Brønsteda w takim roztworze nie jest HNO_3, ale jon H_3O^+. Również wśród wymienionych w tabeli 29.1 zasad Brønsteda nie ma anionów mocnych kwasów, takich jak np. jon chlorkowy Cl^-. Ten jon jest słabszą zasadą niż woda, więc w roztworze wodnym nie przyłącza protonu, czyli nie pełni funkcji zasady.

Charakterystyczną cechą sprzężonych par jest wzajemna zależność mocy kwasu i odpowiadającej mu zasady:
im silniejszy jest kwas, tym słabsza zasada, a im słabszy kwas, tym silniejsza sprzężona z nim zasada.

Tabela. 29.1. Sprzężone pary kwas–zasada

Sprzężona para	
kwas	zasada
H_3O^+	H_2O
H_2O	OH^-
NH_4^+	NH_3
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
CH_3COOH	CH_3COO^-

Amfiproty

W reakcji z amoniakiem woda odgrywa rolę kwasu, a w reakcji z kwasem octowym – rolę zasady. **Substancje i jony, które mogą pełnić funkcję zarówno donora, jak i akceptora protonów, nazywane są amfiprotami.** To zachowanie jest charakterystyczne nie tylko dla wody, lecz także dla częściowo zdysocjowanych kwasów wieloprotonowych, jakimi są np. jony $H_2PO_4^-$ lub HPO_4^{2-}. Reagują one np. z jonami OH^- tak jak kwasy, a z jonami H_3O^+ jak zasady:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$$
$$H_2PO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 + H_2O$$

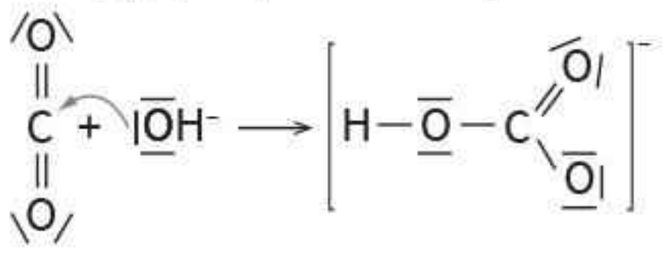
Czasami właściwości amfiprotyczne pojawiają się tylko w określonych warunkach. Na przykład gazowy amoniak jest zasadą i taką samą funkcję pełni w roztworze wodnym, natomiast po skropleniu staje się rozpuszczalnikiem amfiprotycznym. Ciekły amoniak ulega w pewnym stopniu (bardzo małym) autodysocjacji zgodnie z równaniem:

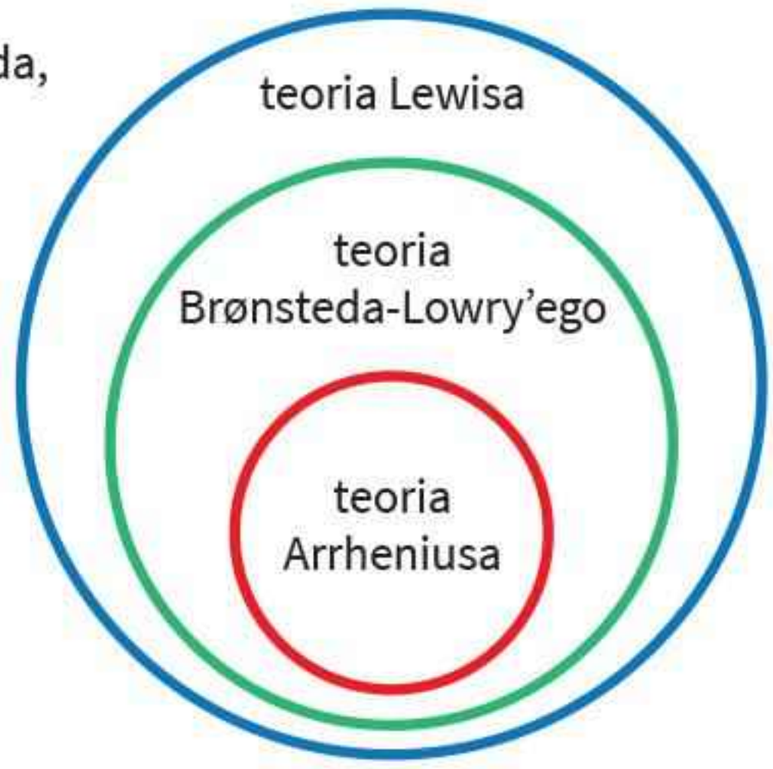
$$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$$

i z rozpuszczonymi w nim substancjami może reagować jak kwas lub jak zasada.

WARTO WIEDZIEĆ

W tym samym czasie, kiedy powstała teoria Brønsteda, została ogłoszona praca amerykańskiego uczonego Gilberta N. Lewisa [dżilberta en luisa], który określił kwasy jako akceptory, a zasady jako donory par elektronowych. Przykładami kwasów Lewisa mogą być tlenki kwasowe, które w reakcji z wodą lub jonami OH^- są akceptorami par elektronowych. Woda lub jony OH^- są w tych reakcjach zasadami Lewisa, gdyż są donorami par elektronowych:





Zgodnie z teorią Lewisa tworzenie jonów kompleksowych jest reakcją kwas–zasada, gdyż kation metalu jest kwasem Lewisa, a ligandy – zasadami.

PODSUMOWANIE

- **Kwasy Brønsteda** są donorami protonów, a **zasady Brønsteda** – akceptorami protonów.
- **W roztworach wodnych kwasami Brønsteda** są np. jon H_3O^+, jon NH_4^+ i słabe kwasy, takie jak CH_3COOH.
- **W roztworach wodnych zasadami Brønsteda** są np. jon OH^-, amoniak, aniony słabych kwasów, takie jak CH_3COO^-.
- **Według teorii Brønsteda i Lowry'ego** w reakcjach kwasowo-zasadowych biorą udział sprzężone pary kwas–zasada, które są drobinami różniącymi się o proton.
- **Amfiproty** to substancje i jony, które mogą pełnić funkcję zarówno donora, jak i akceptora protonów. Należą do nich np. woda i częściowo zdysocjowane kwasy wieloprotonowe.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj po dwa wzory kwasów Brønsteda, które są: obojętnymi cząsteczkami, anionami i kationami.
2. Podaj po dwa wzory zasad Brønsteda, które są obojętnymi cząsteczkami i anionami.
3. Wykaż za pomocą odpowiedniego równania reakcji, że jon wodorosiarczkowy HS^- ma charakter amfiprotyczny. Zaznacz w tych równaniach sprzężone pary kwas–zasada.
4. Napisz w zeszycie wzory kwasów Brønsteda, zasad oraz amfiprotów, które występują w wodnym roztworze kwasu fosforowego(V) (H_3PO_4).
5. Wśród wymienionych niżej par cząsteczek i jonów wskaż sprzężone pary kwas–zasada: H_3O^+/OH^-, H_2O/OH^-, NH_3/NH_2^-, $H_2PO_4^-/PO_4^{3-}$, H_2S/HS^-.



30. Skala pH. Wskaźniki pH

- Dysocjacja elektrolityczna wody
- Jednostki pH
- Zakres skali pH
- Zmiana pH podczas rozcieńczania roztworów
- Wskaźniki pH

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o budowie cząsteczki wody, odczynie roztworu i skali pH.

Dysocjacja elektrolityczna wody

Woda destylowana zachowuje się jak izolator, z czego można wnioskować, że nie zawiera ona swobodnych jonów, zdolnych do przenoszenia ładunku elektrycznego. Jednak w bardzo małym stopniu woda ulega autodysocjacji zgodnie z równaniem:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Taki zapis jest bardzo uproszczony, ponieważ pokazuje rozpad pojedynczej cząsteczki H_2O, a woda w stanie ciekłym jest zasocjowana. Powstający w wyniku jej dysocjacji jon H^+ też nie jest swobodny, tylko hydratowany, czyli związany z cząsteczką wody i otoczony kolejnymi cząsteczkami H_2O. Dla podkreślenia tego faktu równanie dysocjacji wody można zapisać następująco:

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Dla wygody zapisu równań reakcji z udziałem jonu wodoru oraz różnych wzorów w obliczeniach chemicznych stosuje się jednak często uproszczony symbol H^+.

Stężenie jonów H^+ jest w czystej wodzie równe stężeniu jonów OH^- i w temperaturze 25 °C (298 K) wynosi 10^{-7} mol/dm^3.

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Dysocjacja wody i słabych elektrolitów jest przykładem **reakcji odwracalnej**, która prowadzi do ustalenia się **równowagi dynamicznej** – z taką samą szybkością zachodzi rozpad cząsteczek na jony i ponowne łączenie się jonów w niezdysocjowane cząsteczki. Jednoczesny przebieg tych dwóch procesów symbolizują strzałki skierowane w przeciwne strony: $\rightleftharpoons$, które stosujemy w zapisie równań reakcji odwracalnych. Charakterystyczną cechą tego stanu równowagi jest stałość wartości iloczynu stężeń jonów H^+ i OH^-. Jest on nazywany **iloczynem jonowym wody** i oznaczany symbolem K_w.

Iloczyn jonowy wody w temperaturze 25 °C (298 K)

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Jednostki pH

Bardzo małe liczby, przedstawiane w postaci dziesiętnej, nie są wygodne w użyciu i mogą być przyczyną błędów w obliczeniach. Jeżeli trzeba operować takimi liczbami, często zapisuje się je w postaci wyrażeń potęgowych lub logarytmicznych. Na przykład wartość stężenia jonów wodoru w czystej wodzie, wynoszącą $[H^+] = 0{,}0000001$ mol/dm^3, zapisujemy jako 10^{-7} mol/dm^3, czyli $\log[H^+] = -7$. Bardzo małe stężenie jonów H^+ występuje nie tylko w czystej wodzie, lecz także w roztworach słabych elektrolitów oraz w rozcieńczonych roztworach mocnych elektrolitów. Aby uniknąć ciągłego pisania znaków minus (–), małe stężenia wyraża się za pomocą ujemnych logarytmów, oznaczanych literą „p". Wobec tego **pH czystej wody = –log$[H^+]$ = 7.**

W tabeli 30.1 przedstawiono kolejne etapy przeliczania stężenia mocnego kwasu na pH roztworu.

Tabela 30.1. Wartości pH mocnych kwasów o różnych stężeniach

Kwas	c_a*, mol/dm^3	$[H^+]$, mol/dm^3	log $[H^+]$	pH
HCl	0,1	0,1 (10^{-1})	–1	1
HNO_3	0,0001	0,0001 (10^{-4})	–4	4
H_2SO_4	0,005	0,01 (10^{-2})	–2	2
H_2SO_4	0,001	0,002 ($2 \cdot 10^{-3}$)	–2,7**	2,7

*c_a – stężenie molowe kwasu, indeks „a" pochodzi od angielskiego *acid* (kwas).
** Obliczone za pomocą kalkulatora.

Mocne elektrolity są całkowicie zdysocjowane, więc w roztworze kwasu jednoprotonowego stężenie jonów wodoru jest równe stężeniu molowemu kwasu: $[H^+] = c_a$, a w roztworze kwasu dwuprotonowego stężenie jonów wodoru jest dwa razy większe od stężenia molowego kwasu: $[H^+] = 2\,c_a$. Wobec tego im większe stężenie jonów wodoru, czyli **im bardziej kwasowy roztwór, tym niższe jego pH**.

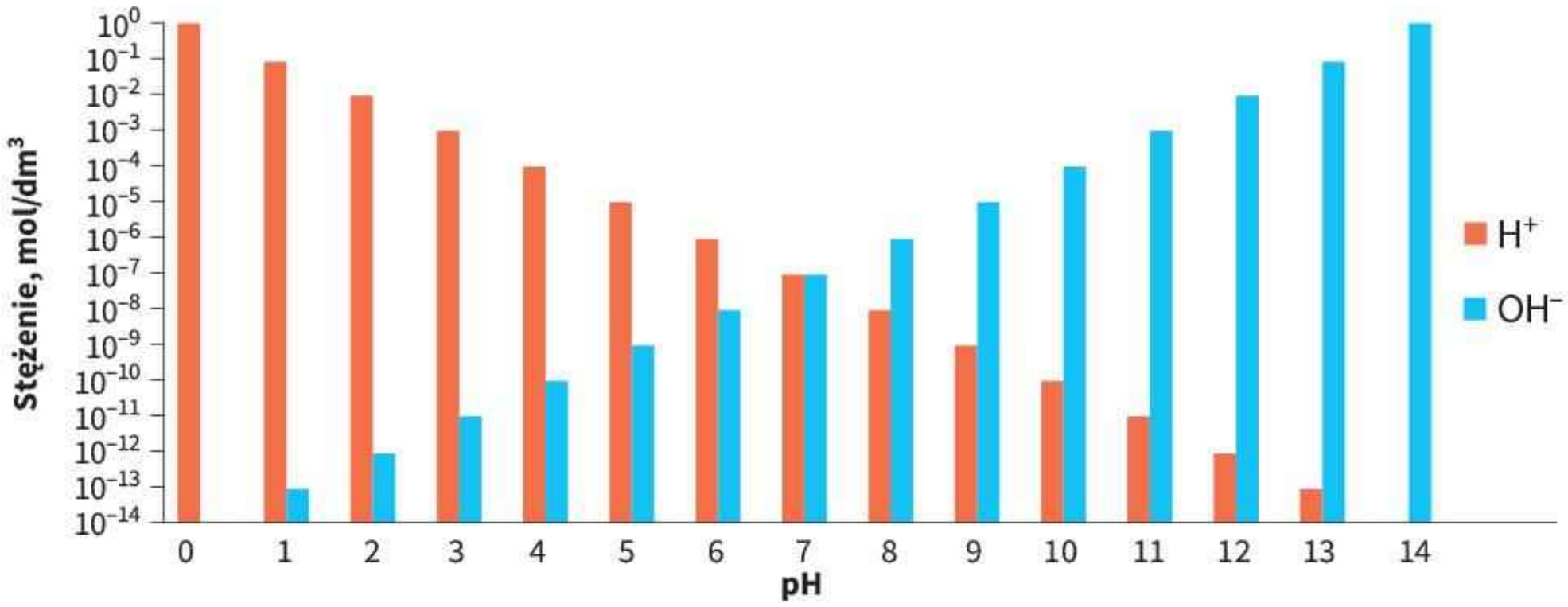
Stałość iloczynu jonowego wody $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ powoduje, że stężenia jonów H^+ i OH^- są ze sobą ściśle związane zależnością:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{lub} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Ponieważ dla $a, b < 0$ $\log a \cdot b = \log a + \log b$, po przekształceniu tej zależności otrzymuje się wyrażenie:

$$\mathbf{pK_w = pH + pOH = 14}$$

Dzięki temu, że w roztworach wodnych stężenia jonów wodoru i jonów wodorotlenkowych są wzajemnie zależne, wartość pH może służyć do określania odczynu roztworów zarówno kwasów, jak i zasad.



▲ Zależność między stężeniami jonów H^+ i OH^- a pH

PRZYKŁAD 30.1.

Oblicz pH roztworów NaOH o stężeniach $c_1 = 0{,}1$ mol/dm³ i $c_2 = 0{,}001$ mol/dm³.

NaOH jest całkowicie zdysocjowany, stężenie jonów OH^- jest więc równe stężeniu molowemu roztworu wodorotlenku.

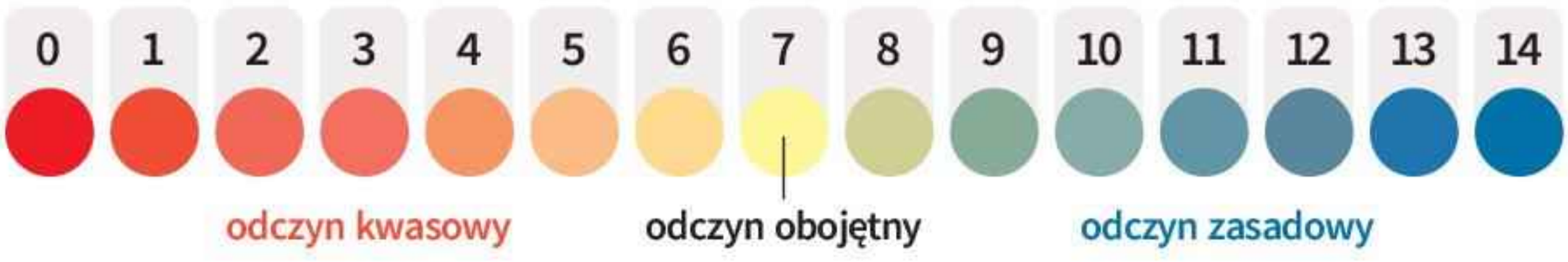
Roztwór 1	**Roztwór 2**
$c_1 = 0{,}1$ mol/dm³	$c_2 = 0{,}001$ mol/dm³
$[OH^-] = c_1 = 0{,}1$ mol/dm³	$[OH^-] = c_2 = 0{,}001$ mol/dm³
$pOH_1 = -\log 10^{-1} = 1$	$pOH_2 = -\log 10^{-3} = 3$
$pH_1 = 14 - pOH_1 = 14 - 1 = 13$	$pH_2 = 14 - pOH_2 = 14 - 3 = 11$

Odpowiedź: Wartości pH roztworów NaOH o stężeniach 0,1 mol/dm³ i 0,001 mol/dm³ wynoszą odpowiednio 13 i 11.

Powyższy przykład pokazuje, **że im większe stężenie mocnej zasady, tym wyższe pH i tym mniejsze stężenie jonów H^+ w roztworze.**

Zakres skali pH

Skala pH dostosowana do wartości iloczynu jonowego wody w 25 °C ma zakres 0–14. Wartość pH = 0 ($[H^+] = 1$ mol/dm³) ma roztwór HCl o stężeniu 1 mol/dm³, a pH = 14 ($[H^+] = 10^{-14}$ mol/dm³) ma roztwór NaOH o stężeniu 1 mol/dm³. (Kwas solny i zasada sodowa zostały tu podane przykładowo). Wartości pH roztworów mocnych kwasów i mocnych zasad o większych stężeniach leżą poza zakresem 0–14, np. pH roztworu HCl o stężeniu 5 mol/dm³ wynosi –0,7, a pH roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/dm³ jest równe 14,3. W takich sytuacjach nie ma jednak sensu obliczanie pH: wystarczy podać stężenie jonów H^+, a w stężonych roztworach mocnych zasad – stężenie jonów OH^-.



▲ Skala pH z barwami wskaźnika uniwersalnego

Zmiana pH podczas rozcieńczania roztworów

Z właściwości logarytmu wynika, że różnica w wartości pH o 1 oznacza dziesięciokrotną zmianę stężenia jonów wodoru (oraz jonów wodorotlenkowych). Można to sprawdzić na poniższym przykładzie.

PRZYKŁAD 30.2.

Oblicz, jak zmieni się pH kwasu solnego o stężeniu $c_{HCl} = 0{,}1\ mol/dm^3$, jeżeli do 100 cm^3 tego kwasu doda się wody do objętości 1000 cm^3.

HCl jest całkowicie zdysocjowany na jony, więc: $[H^+] = c_{HCl}$, czyli przed rozcieńczeniem $pH_1 = -\log 10^{-1} = 1$. Po dodaniu 900 cm^3 wody objętość roztworu wyniesie 1000 cm^3, czyli 1 dm^3, a stężenie kwasu będzie równe:

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0{,}1\ mol/dm^3 \cdot 0{,}1\ dm^3}{1\ dm^3} = 0{,}01\ mol/dm^3$$

Wobec tego: $pH_2 = -\log 0{,}01 = 2$.

Odpowiedź: Po dodaniu wody pH kwasu solnego wzrośnie o 1.

Ta prosta zależność między rozcieńczaniem kwasu a zmianą jego pH nie dotyczy roztworów o odczynie bliskim obojętnego. Na przykład, gdy roztwór HCl o stężeniu 10^{-6} mol/dm^3 zostanie rozcieńczony stukrotnie, jego pH nie zmieni się z wartości 6 na 8, bo rozcieńczanie kwasu nie może spowodować zmiany odczynu z kwasowego na zasadowy. Podczas obliczania pH bardzo rozcieńczonych roztworów kwasów lub zasad, w których stężenie jonów H^+ lub OH^- jest mniejsze niż 10^{-5}, trzeba uwzględniać dysocjację wody. Wartość pH opisanego roztworu, obliczona z uwzględnieniem dysocjacji wody, wyniesie 6,98, czyli będzie on miał odczyn prawie obojętny.

Wskaźniki pH

Odczyn roztworu ma bardzo duże znaczenie, zarówno w procesach fizjologicznych czy rolnictwie, jak i w reakcjach chemicznych wykorzystywanych w przemyśle. Na przykład pH ludzkiej krwi wynosi 7,35–7,45 (odczyn bardzo słabo zasadowy) i odchylenia od tej wartości świadczą o stanie chorobowym.

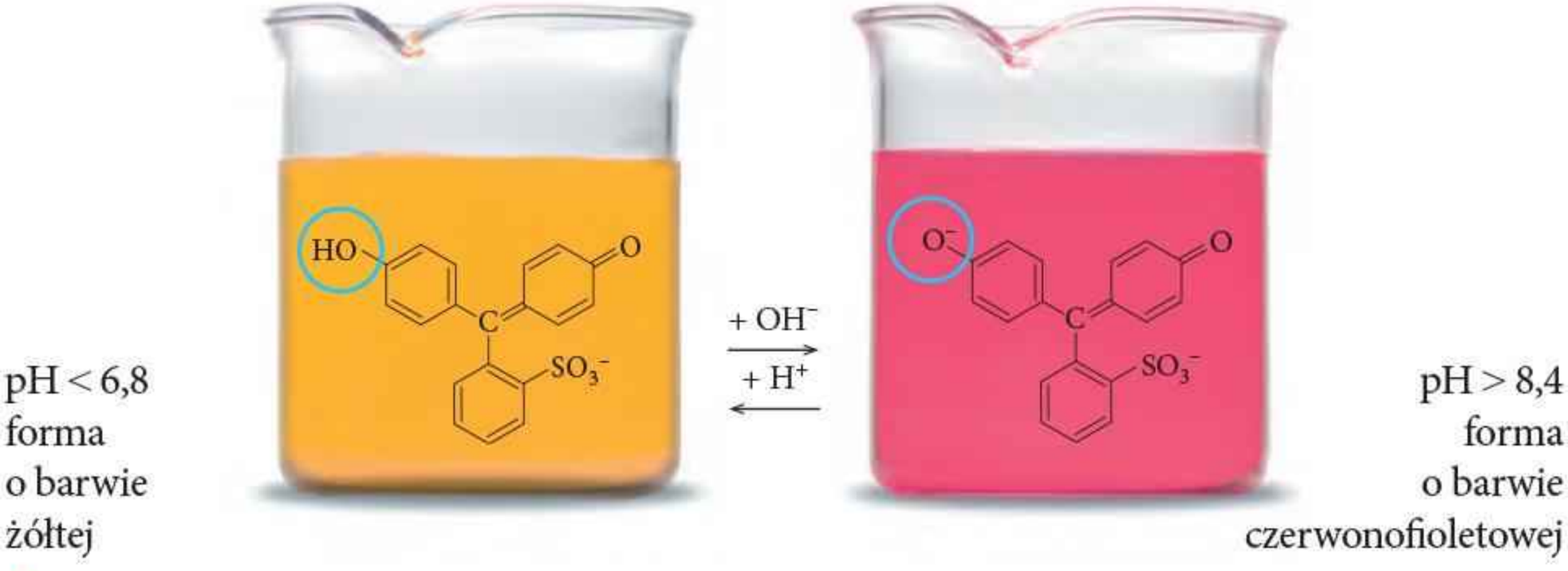
W celu kontrolowania odczynu roztworów stosuje się **wskaźniki pH**, czyli substancje, które zmieniają barwę przy określonym stężeniu jonów wodoru. Takie substancje występują w przyrodzie w kwiatach, warzywach lub owocach. Znanym przykładem jest barwnik obecny w **czerwonej kapuście**, należący do tzw. antocyjanów. W środowisku kwasowym ma on barwę czerwoną, w obojętnym – granatową, a w silnie zasadowym – żółtą.



▲ Barwy wywaru z czerwonej kapusty w roztworach o różnych wartościach pH

Wyraźnie zróżnicowane są też barwy przejściowe, dzięki czemu za pomocą wywaru z czerwonej kapusty można określić pH z dokładnością do 1 lub 2 jednostek, w przedziale 1–12. Wadą tego barwnika jest jego nietrwałość i z tego powodu nie jest on stosowany na szerszą skalę w laboratoriach.

Wskaźniki pH są zwykle złożonymi związkami organicznymi o charakterze słabych kwasów lub ich wodorosoli (patrz rozdział 31.), których formy – niezdysocjowana (sprotonowana) i zdysocjowana (niesprotonowana) – mają różne barwy.



▲ Barwy czerwieni fenolowej w zależności od pH

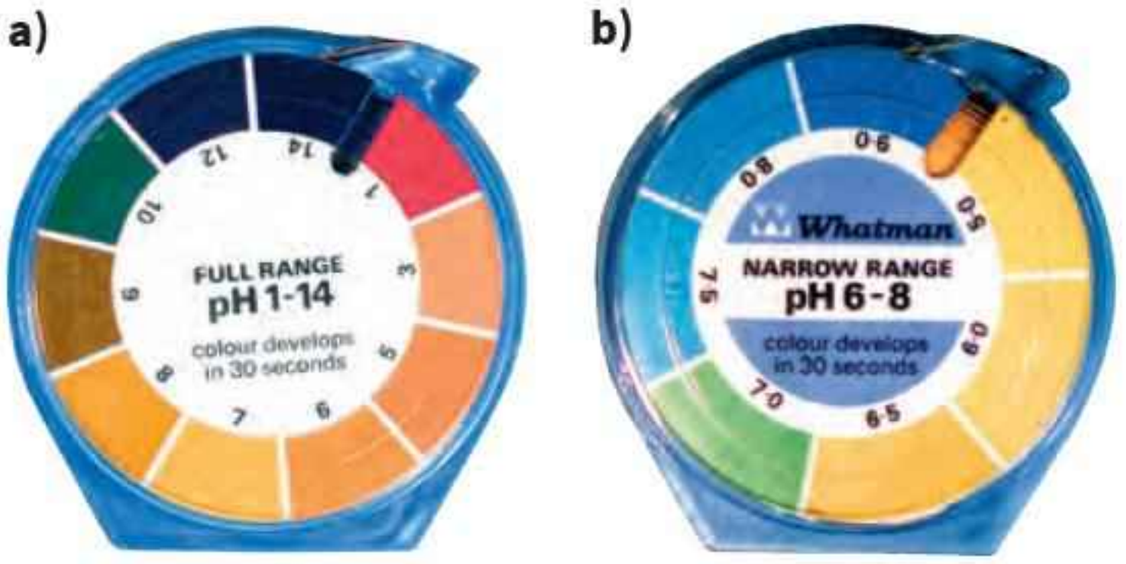
Na powyższym rysunku pokazano dwie barwy czerwieni fenolowej: przy pH poniżej 6,8, gdy dominuje forma sprotonowana, i przy pH powyżej 8,4, gdy w przewadze występuje forma niesprotonowana. Oznacza to, że w roztworach o pH w przedziale 6,8–8,4 wskaźnik ten przyjmuje barwę pośrednią, czyli pomarańczową.

Tabela 30.2. Wartości pH zmiany barwy dla często stosowanych wskaźników pH

Wskaźnik pH	Zakres pH zmiany barwy	Barwa wskaźnika w roztworze o pH równym											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
oranż metylowy	3,2–4,4												
błękit bromofenolowy	3,0–4,6												
czerwień kongo	3,0–5,0												
błękit bormotymolowy	6,0–7,6												
fenoloftaleina	8,2–10,0												
tymoloftaleina	9,3–10,5												

Obecnie w laboratoriach najczęściej stosuje się **uniwersalne papierki wskaźnikowe**, zwykle o barwie żółtopomarańczowej, które zawierają mieszaninę kilku różnych wskaźników pH. W środowisku kwasowym barwa papierka zmienia się na czerwoną, a w zasadowym na zieloną lub granatową.

Skala pH umieszczona na opakowaniu pozwala oszacować wartość pH badanego roztworu z dokładnością do jednostki. Czasami stosuje się też dokładniejsze papierki wskaźnikowe o zawężonym zakresie pH (np. 6,0–8,0), o dokładności 0,5 jednostki pH lub mniej.



▲ Papierki wskaźnikowe: a) o szerokim zakresie pH; b) o wąskim zakresie pH

WARTO WIEDZIEĆ

Do pomiarów pH służą przyrządy zwane **pehametrami**. Czujnikiem pehametru jest elektroda, którą zanurza się w badanym roztworze. Na wyświetlaczu odczytuje się wartość pH tego roztworu z dokładnością nie mniejszą niż 0,05 jednostki pH. Pehametry często wymagają kalibracji, polegającej na wstępnych pomiarach odczynu roztworów o dokładnie znanych wartościach pH.



PODSUMOWANIE

- **Odczyn roztworu** ilościowo określa się przez podanie jego wartości pH, która jest równa ujemnemu logarytmowi ze stężenia jonów wodoru: $pH = -\log[H^+]$.
- **Skala pH** ma zakres 0–14. Wartość pH czystej wody wynosi 7 w 25 °C.
- **Im bardziej kwasowy roztwór, tym wyższe stężenie jonów wodoru i niższe jego pH**. Roztwory zasadowe mają wysokie wartości pH.
- **Wskaźniki pH** to substancje, których barwa zależy od odczynu roztworu.

PYTANIA I ZADANIA

1. W butelkach opisanych literami A, B, C znajduje się po 100 cm^3 roztworów kwasu azotowego(V) o różnych stężeniach. Skorzystaj z poniższych informacji i uszereguj te roztwory według rosnącego pH.
   – Roztwór A ma stężenie 0,15 mol/dm^3.
   – Roztwór B ma stężenie 1,5 % i gęstość 1,0 g/cm^3.
   – Do zobojętnienia roztworu C potrzeba 1,5 g czystego NaOH.
2. Oblicz pH roztworu $Ba(OH)_2$ (mocna zasada) o stężeniu 0,01 mol/dm^3.
3. W dwóch naczyniach X i Y znajdowało się po 100 cm^3 roztworu KOH o stężeniu 0,01 mol/dm^3. Z roztworu znajdującego się w naczyniu X odparowano 50 cm^3 wody, natomiast w roztworze znajdującym się w naczyniu Y rozpuszczono dodatkowo 56 mg stałego KOH. Oblicz, w którym roztworze nastąpiła większa zmiana pH.



31. Stopień dysocjacji

- Słabe kwasy
- Dysocjacja kwasów wieloprotonowych
- Stopień dysocjacji

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o dysocjacji elektrolitycznej kwasów.

Słabe kwasy

Rozpuszczony w wodzie chlorowodór jest całkowicie zdysocjowany na jony, ale w roztworach substancji kowalencyjnych całkowita dysocjacja jest raczej wyjątkiem niż regułą. Cząsteczki kwasów tlenowych, w tym również kwasów karboksylowych, są bardziej złożone, gdyż zawierają po kilka atomów różnych pierwiastków. W tych cząsteczkach wiązania między atomami tlenu i wodoru (O–H) są najsilniej spolaryzowane i one właśnie ulegają zerwaniu pod wpływem wody. Tylko nieliczne z tych kwasów stanowią mocne elektrolity, większość dysocjuje na jony w niewielkim stopniu.

Moc tlenowych kwasów nieorganicznych zależy od różnych czynników, ale regułą jest, że wśród kwasów tworzonych przez dany niemetal najmocniejszy jest ten, w którym niemetal ma najwyższy stopień utlenienia. Na przykład kwas siarkowy(VI) jest znacznie mocniejszy od kwasu siarkowego(IV), kwas azotowy(V) od kwasu azotowego(III) itd.

Porównanie odczynu kwasu octowego i kwasu solnego

Na fotografii obok pokazano efekt badania odczynu roztworów kwasu solnego i kwasu octowego o takich samych stężeniach. Papierki wskaźnikowe o zawężonym zakresie pH po zanurzeniu w tych roztworach pokazują, że stężenie jonów wodoru w kwasie octowym jest kilkadziesiąt razy mniejsze niż w kwasie solnym. Oznacza to, że kwas octowy (podobnie jak większość kwasów karboksylowych) jest znacznie słabszy od kwasu solnego.



Dysocjacja kwasów wieloprotonowych

Kwasy wieloprotonowe mają w cząsteczce więcej niż jeden atom wodoru. Jeżeli kwas jest wieloprotonowy, tak jak np. H_3PO_4, dysocjacja zachodzi etapami:

etap I $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$
anion diwodorofosforanowy(V)

etap II $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$
anion wodorofosforanowy(V)

etap III $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$
anion fosforanowy(V)

Oderwanie kationu H^+ od obojętnej cząsteczki jest łatwiejsze niż oderwanie go od anionu, dlatego dysocjacja na pierwszym etapie zachodzi w największym stopniu, a na następnych – w coraz mniejszym.

Aniony, które powstają w wyniku dysocjacji H_3PO_4, występują również w solach, dlatego oprócz **fosforanów(V)**, takich jak Na_3PO_4, znane są także **wodorofosforany(V)**: Na_2HPO_4, $CaHPO_4$ itp. oraz **diwodorofosforany(V)**: KH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$ itp.

Podczas rozpuszczania w wodzie wodorosole ulegają całkowitej dysocjacji na kationy metalu i aniony reszty kwasowej. Aniony te w niewielkim stopniu dysocjują i odszczepiają jony H^+. Procesy towarzyszące rozpuszczaniu wodorofosforanu(V) sodu opisują równania:

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{H_2O} Na^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

Inne **kwasy wieloprotonowe** też tworzą **wodorosole**, np. $NaHCO_3$ to wodorowęglan sodu (nazwa potoczna – soda oczyszczona).



▲ Diwodorofosforan(V) potasu KH_2PO_4 jest stosowany jako nawóz do roślin akwariowych

Kwasami wieloprotonowymi są również niektóre wskaźniki pH. Jeżeli wskaźnik przyjmuje w roztworach o różnych odczynach więcej niż dwie barwy, to oznacza, że ulega kolejnym etapom dysocjacji. Barwnik czerwonej kapusty (patrz rozdział 30.) wyróżnia się szczególnie dużą liczbą barwnych odmian, gdyż w jego cząsteczce występuje kilka grup –OH zdolnych do odszczepienia jonu H^+ w odpowiednim środowisku.

Stopień dysocjacji

W celu ilościowego określenia, jak wiele cząsteczek w roztworze ulega rozpadowi na jony, stosuje się **stopień dysocjacji**, oznaczany symbolem α.

Stopień dysocjacji (α) *t*o stosunek liczby moli substancji, które uległy rozpadowi na jony, do całkowitej liczby moli substancji w roztworze.

Stosunek liczb moli można zastąpić stosunkiem odpowiednich stężeń, a stopień dysocjacji może być podawany jako ułamek lub wyrażany w procentach. W przypadku jednoprotonowego kwasu opisuje go wzór:

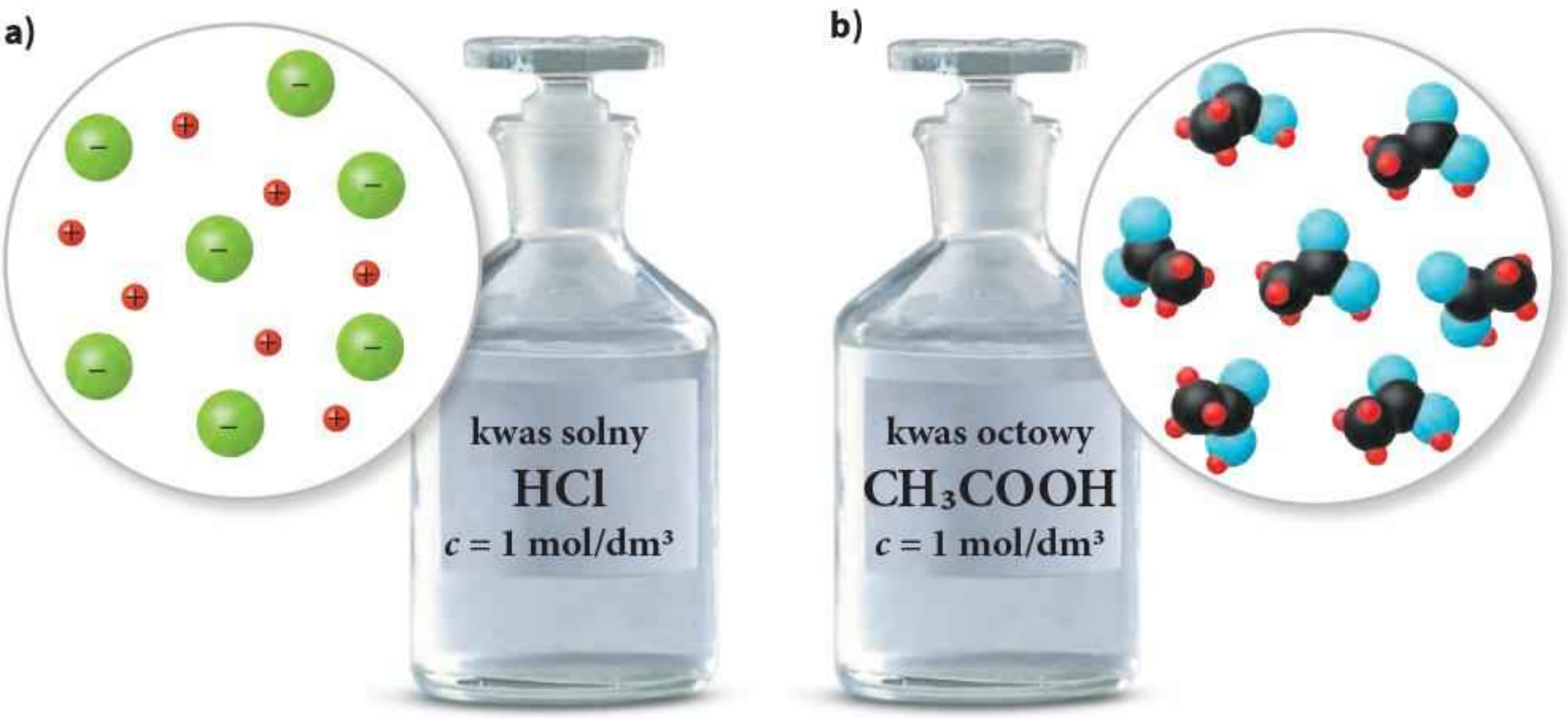
$$\alpha = \frac{n_{H^+}}{n_a} = \frac{[H^+]}{c_a} \qquad \text{lub} \qquad \alpha = \frac{[H^+]}{c_a} \cdot 100\,\%$$

gdzie:

n_{H^+} – liczba moli jonów H^+; n_a – liczba moli kwasu;

$[H^+]$ – stężenie molowe jonów wodoru równe stężeniu kwasu, który uległ dysocjacji;

c_a – całkowite stężenie molowe kwasu (indeks „a" pochodzi od angielskiego *acid* – kwas).



▲ Kwas solny (a) jest mocnym elektrolitem (α = 100 %), natomiast kwas octowy (b) jest słabym elektrolitem (α = 0,4 %, gdy c = 1 mol/dm^3). Na rysunku nie uwzględniono modeli cząsteczek wody

Stopień dysocjacji słabej zasady jednowodorotlenkowej opisuje analogiczny wzór:

$$\alpha = \frac{n_{OH^-}}{n_b} = \frac{[OH^-]}{c_b} \qquad \text{lub} \qquad \alpha = \frac{[OH^-]}{c_b} \cdot 100\,\%$$

gdzie:

n_{OH^-} – liczba moli jonów OH^-; n_b – liczba moli zasady;

$[OH^-]$ – stężenie molowe jonów OH^- równe stężeniu zasady, która uległa dysocjacji;

c_b – całkowite stężenie molowe zasady (indeks „b" pochodzi od angielskiego *base* – zasada).

PRZYKŁAD 31.1.

Oblicz stężenie kwasu jednoprotonowego HA w roztworze, w którym stopień dysocjacji tego kwasu wynosi 8 %, a stężenie jonów wodoru jest równe 0,2 mol/dm^3.

Przekształcamy wzór na stopień dysocjacji i podstawiamy dane z zadania:

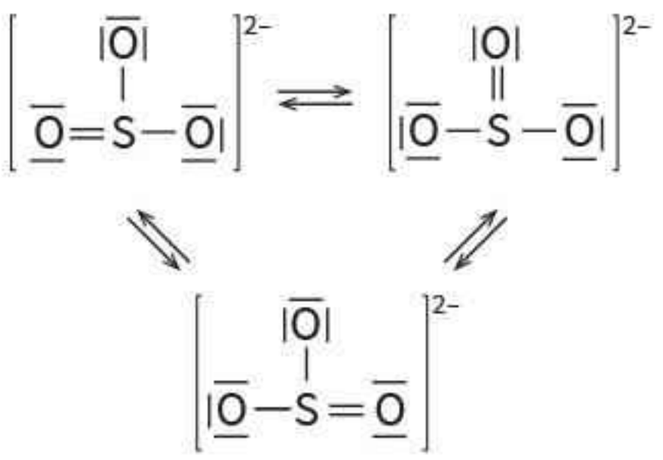
$$\alpha = \frac{[H^+]}{c_a} \cdot 100\ \%, \text{ więc: } c_a = \frac{[H^+]}{\alpha} \cdot 100\ \%$$

$$c_a = \frac{0{,}2\ \text{mol/dm}^3}{8\ \%} \cdot 100\ \% = 2{,}5\ \text{mol/dm}^3$$

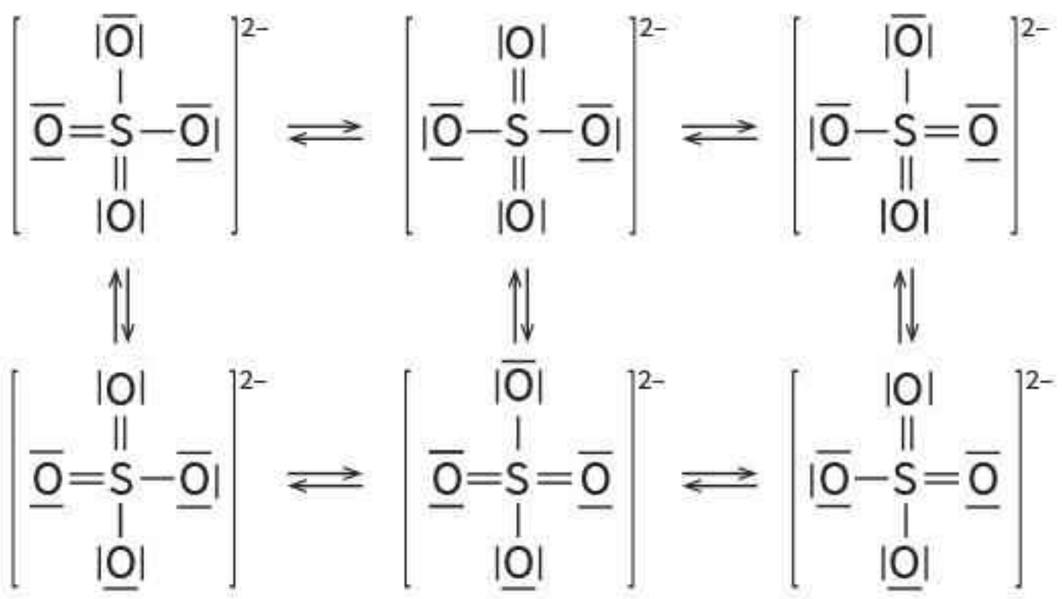
Odpowiedź: Stężenie kwasu HA w tym roztworze wynosi 2,5 mol/dm^3.

WARTO WIEDZIEĆ

Delokalizacja wiązań π w anionach kwasów tlenowych jest jedną z przyczyn zróżnicowania mocy tych kwasów. Na przykład kwas siarkowy(VI) jest znacznie mocniejszy niż kwas siarkowy(IV), ponieważ jon siarczanowy(VI) ze względu na większą liczbę atomów tlenu może tworzyć więcej struktur rezonansowych, czyli jest trwalszy.



▲ Struktury rezonansowe jonu SO_3^{2-}



▲ Struktury rezonansowe jonu SO_4^{2-}

PODSUMOWANIE

- **Elektrolity** dzieli się na mocne, czyli dysocjujące całkowicie lub w bardzo dużym stopniu, i słabe, które tylko częściowo ulegają rozpadowi na jony.
- **Kwasy wieloprotonowe** dysocjują stopniowo, dlatego tworzą też wodorosole.
- **Stopień dysocjacji** to stosunek liczby moli substancji, które uległy rozpadowi na jony, do całkowitej liczby moli substancji w roztworze. Może on być wyrażony w procentach.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj wzory trzech słabych elektrolitów i trzech mocnych elektrolitów.
2. Napisz w zeszycie równania dysocjacji kwasu siarkowego(IV) i wskaż, jakich jonów jest najwięcej, a jakich najmniej w roztworze tego kwasu.
3. Oblicz stężenie molowe jonów H^+ w roztworze kwasu metanowego (mrówkowego) o stężeniu 1,8 mol/dm^3, jeżeli stopień dysocjacji HCOOH w tym roztworze wynosi 3 %.



32. Równowagi w roztworach słabych elektrolitów

- Stałe dysocjacji kwasowej i zasadowej
- Stałe dysocjacji sprzężonej pary kwas–zasada Brønsteda
- Zależność między stałą dysocjacji a stopniem dysocjacji
- Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i słabych zasad

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o dysocjacji słabych elektrolitów.

Stałe dysocjacji kwasowej i zasadowej

Dysocjacja wody oraz słabych elektrolitów to procesy równowagowe. Kiedy zrównują się szybkości rozpadu cząsteczek na jony i ponownego łączenia się jonów w cząsteczki, układ jest w stanie równowagi dynamicznej, co w równaniach reakcji zaznacza się za pomocą strzałek skierowanych w dwie strony. Przykładowo równowagę dysocjacji wody opisuje równanie:

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

lub w uproszczeniu:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Stan równowagi dynamicznej charakteryzuje się tym, że stosunek iloczynu stężeń produktów do iloczynu stężeń substratów ma w danej temperaturze stałą wartość. Stosunek ten jest nazywany **stałą równowagi**. Dla przykładowej reakcji opisanej ogólnym równaniem:

$$A + 2\,B \rightleftharpoons C + 3\,D$$

wyrażenie na stałą równowagi ma postać:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]^3}{[A] \cdot [B]^2}$$

Równowadze dysocjacji wody odpowiada więc stała $K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$. Ponieważ jednak stężenie wody $[H_2O]$ w większości rozcieńczonych roztworów wynosi 55,6 mol/dm^3, wartość ta została wliczona do stałej równowagi i ostatecznie dysocjację wody opisuje iloczyn jonowy $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$.

Inna jest sytuacja w roztworach słabych kwasów lub słabych zasad, bo stężenie niezdysocjowanej substancji może być różne. Wobec tego wyrażenie na stałą równowagi ma w takich roztworach postać ilorazu.

Równowagę w roztworze kwasu octowego (jako przykładowego słabego kwasu) można opisać równaniem:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$

Stała tej równowagi, nazywana stałą dysocjacji kwasowej, ma postać:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (2)$$

Ponieważ stężenia reszty kwasowej i jonów H^+ są jednakowe, wzór (2) można przekształcić następująco:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]} \quad (3)$$

Przykładem słabej zasady rozpuszczalnej w wodzie jest amoniak, w którego roztworze ustala się równowaga opisana równaniem:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (4)$$

We wzorze na stałą dysocjacji pomija się stężenie wody, więc ma on postać:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} \quad (5)$$

lub:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]} \quad (6)$$

(Indeks „b" przy symbolu *K* pochodzi od angielskiej nazwy zasady – *base*).
W tablicach chemicznych podawane są wartości stałych dysocjacji w temperaturze 25 °C. Wartość stałej dysocjacji kwasowej lub zasadowej wskazuje, czy w stanie równowagi więcej jest substratów czy produktów i jaka jest przewaga jednych reagentów nad drugimi. Mała wartość stałej dysocjacji jakiejś substancji oznacza, że jest ona słabym elektrolitem. Podczas analizowania wartości stałych dysocjacji możemy porównać moc kwasów lub zasad. Na przykład jeżeli K_a kwasu mrówkowego wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-4}$, a kwasu octowego $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, to oznacza, że kwas mrówkowy jest mocniejszy od kwasu octowego.

Stałe dysocjacji sprzężonej pary kwas–zasada Brønsteda

Przykładem sprzężonej pary kwas–zasada Brønsteda może być kwas octowy i jon octanowy.
Dysocjację zasadową jonu octanowego opisuje równanie:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \quad (7)$$

a stała tej równowagi ma postać:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (8)$$

Zależność łączącą stałe K_a i K_b dla sprzężonej pary kwas–zasada można wyprowadzić w następujący sposób:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \cdot \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad (9)$$

Stała wartość iloczynu $K_a \cdot K_b$ (w danej temperaturze) uzasadnia sformułowaną wcześniej prawidłowość, że im słabszy jest kwas, tym mocniejsza sprzężona z nim zasada (patrz rozdział 29.).

Wyprowadzony wzór:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (10)$$

jest przydatny, gdy do obliczeń jest potrzebna wartość K_b, a w tablicach chemicznych podana jest tylko wartość K_a sprzężonego kwasu. Na przykład K_a kwasu octowego wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, więc K_b jonu octanowego jest równe $10^{-14} / (1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$.

PRZYKŁAD 32.1.

Uszereguj zasady sprzężone z kwasami wymienionymi w tabeli w kierunku wzrastającej mocy. Podaj wartości K_b dla najsłabszej i najmocniejszej zasady.

Kwas	K_a
HClO	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
C_6H_5OH	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
HCOOH	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$

Ponieważ $K_a \cdot K_b = K_w$, to im większa jest stała dysocjacji kwasowej, tym mniejsza musi być stała dysocjacji zasadowej.

Oznacza to, że najsłabszą zasadą jest NO_2^-, której

$$K_b = 10^{-14} / (5{,}1 \cdot 10^{-4}) = 2{,}0 \cdot 10^{-11}.$$

Najmocniejsza zasada to $C_6H_5O^-$ i jej

$$K_b = 10^{-14} / (1{,}3 \cdot 10^{-10}) = 7{,}7 \cdot 10^{-5}.$$

Uszeregowanie według wzrastającej mocy jest następujące:

$$NO_2^- < HCOO^- < ClO^- < C_6H_5O^-$$

Zależność między stałą dysocjacji a stopniem dysocjacji

Wzór na stopień dysocjacji kwasu octowego ma postać $\alpha = \frac{[H^+]}{c_a}$ (patrz rozdział 31.).

Jeśli porówna się go ze wzorem na K_a tego kwasu (3), można zauważyć, że w mianownikach obu ułamków występuje stężenie kwasu, ale nieprzypadkowo jest ono różnie oznaczone. Symbol c_a we wzorze na α oznacza stężenie całkowite (zgodnie z definicją stopnia dysocjacji), a zapis $[CH_3COOH]$ należy rozumieć jako stężenie kwasu, który w stanie równowagi jest niezdysocjowany, czyli $[CH_3COOH] = c_a - [H^+]$. Po podstawieniu tej różnicy w mianowniku wzoru (3) otrzymuje się wyrażenie wiążące stałą dysocjacji K_a z całkowitym stężeniem kwasu c_a i ze stężeniem jonów $[H^+]$:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a - [H^+]} \quad (11)$$

Zgodnie z definicją stopnia dysocjacji: $[H^+] = \alpha \cdot c_a$, więc zależność między α a K_a dla kwasu HA można zapisać jako:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_a^{\,2}}{c_a - \alpha \cdot c_a} = \frac{\alpha^2 \cdot c_a}{1 - \alpha} \quad (12)$$

Gdy $\alpha \leqslant 0{,}05$, wyrażenie to upraszcza się do postaci:

$$K_a \approx \alpha^2 \cdot c_a \tag{13}$$

Jeżeli wartość α nie jest podana, można skorzystać z zależności:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_a}}, \text{ więc } \sqrt{\frac{K_a}{c_a}} \leqslant 0{,}05, \text{ gdy } \frac{c_a}{K_a} \geqslant 400$$

Wobec tego wzór (12) można uprościć do wzoru (13), gdy stosunek $\frac{c_a}{K_a} \geqslant 400$.

Zależność wiążąca stałą dysocjacji, stopień dysocjacji i stężenie to prawo rozcieńczeń Ostwalda.

Prawo rozcieńczeń Ostwalda

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_a}{1 - \alpha} \text{ lub } K_a \approx \alpha^2 \cdot c_a \text{ gdy } \alpha \leqslant 0{,}05$$

Jest ono słuszne nie tylko dla słabych kwasów, ale ogólnie dla słabych elektrolitów.

Ponieważ wielkość K dla danego elektrolitu w określonej temperaturze ma stałą wartość, prawo rozcieńczeń mówi, że stopień dysocjacji rośnie, gdy stężenie elektrolitu maleje. Zmienność stopnia dysocjacji powoduje, że nie jest on dobrą miarą mocy elektrolitu. Stała dysocjacji zależy tylko od temperatury, więc w tablicach chemicznych podawane są wartości tej stałej dla różnych elektrolitów w temperaturze 298 K. Często wyrażają się one bardzo małymi liczbami, więc są przedstawiane także w postaci logarytmicznej jako $pK_a = -\log K_a$.

PRZYKŁAD 32.2.

Oblicz stopień dysocjacji słabego kwasu HA w roztworze o stężeniu 0,5 mol/dm^3, jeżeli pK_a tego kwasu wynosi 4.

$K_a = 10^{-4}$, więc: $c_a / K_a > 400$

Korzystamy ze wzoru (13), który przekształcamy do postaci: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_a}}$.

Po podstawieniu danych otrzymujemy: $\alpha = \sqrt{10^{-4} / 0{,}5} = \sqrt{2 \cdot 10^{-4}} = 1{,}4 \cdot 10^{-2} = 1{,}4\,\%$.

Odpowiedź: Stopień dysocjacji kwasu HA wynosi 1,4 %.

W analogicznych wyrażeniach dla słabych zasad występują symbole K_b i c_b, czyli stałą dysocjacji zasadowej można opisać wzorami:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b - [OH^-]} \tag{14}$$

oraz:

$$K_b = \frac{\alpha^2 \cdot c_b}{1 - \alpha} \tag{15}$$

a jeżeli $\alpha \leqslant 0{,}05$, to:

$$K_b \approx \alpha^2 \cdot c_b \tag{16}$$

PRZYKŁAD 32.3.

Oblicz stężenie roztworu amoniaku, w którym stopień dysocjacji wynosi 10 %.

Stała dysocjacji amoniaku $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Korzystamy ze wzoru (15), który przekształcamy do postaci: $c_b = \dfrac{K_b \cdot (1 - \alpha)}{\alpha^2}$.

Podstawiamy wartość K_b oraz $\alpha = 0{,}1$ i otrzymujemy:

$$c_b = 1{,}8 \cdot 0{,}9 \cdot 10^{-3} = 1{,}62 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3$$

Odpowiedź: Stężenie roztworu amoniaku wynosi $1{,}62 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3.

Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i słabych zasad

Wzory (11) i (14) mogą służyć do obliczania stężenia jonów H^+ w roztworach słabych kwasów, stężenia jonów OH^- w roztworach słabych zasad oraz wartości pH tych roztworów.

Podobnie jak zależności wiążące K i α, również te wzory mogą być uproszczone, gdy $\alpha \leqslant 0{,}05$ lub $\dfrac{c_a}{K_a} \geqslant 400$. Spełnienie tego warunku oznacza, że stężenia jonów H^+ w roztworze kwasu lub jonów OH^- w roztworze zasady są zaniedbywalnie małe w porównaniu z c_a lub c_b. Po uproszczeniu wzorów (11) i (14) otrzymuje się zależności:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a} \qquad (17)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \qquad (18)$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b} \qquad (19)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} \qquad (20)$$

W celu obliczenia pH słabego kwasu lub pOH słabej zasady można te wyrażenia obustronnie zlogarytmować:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log c_a \qquad (21)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\log c_b \qquad (22)$$

PRZYKŁAD 32.4.

Stała dysocjacji kwasu octowego wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. **Oblicz stężenia jonów $[H^+]$ i pH roztworów tego kwasu o stężeniach:**

a) 0,1 mol/dm^3, **b) 0,001 mol/dm^3.**

a) Sprawdzamy, czy można zastosować uproszczony wzór (18):

$c_a / K_a = 0{,}1 / (1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 5{,}6 \cdot 10^3 > 400$, podstawiamy zatem dane do wzoru:

$[H^+] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3$ i $\text{pH} = -\log[H^+] = 2{,}9$

b) Sprawdzamy, czy można zastosować uproszczony wzór (18):

$c_a / K_a = 0{,}001 / (1{,}8 \cdot 10^{-5}) < 400$, czyli warunek nie jest spełniony, więc trzeba skorzystać z zależności (11) i rozwiązać równanie kwadratowe:

$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot c_a = 0$ Oznaczamy: $[H^+] = x$ i otrzymujemy równanie:

$x^2 + 1{,}8 \cdot 10^{-5} x - 1{,}8 \cdot 10^{-8} = 0$

$\Delta = 7{,}2 \cdot 10^{-8}$ $\sqrt{\Delta} = 2{,}68 \cdot 10^{-4}$

$x = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ (Drugi wynik odrzucamy, bo jest ujemny).

Odpowiedź: Stężenie $[H^+] = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 i $\text{pH} = -\log(1{,}25 \cdot 10^{-4}) = 3{,}9$.

PRZYKŁAD 32.5.

Stała dysocjacji amoniaku $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. **Oblicz pH roztworu NH_3 o stężeniu 2 mol/dm^3.**

Sprawdzamy, czy można zastosować wzór uproszczony (20):

$$\frac{c_b}{K_b} = \frac{2}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} > 400$$

Warunek jest spełniony, więc podstawiamy dane do wzoru (20):

$[OH^-] = \sqrt{3{,}6 \cdot 10^{-5}} = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3

$pOH = -\log(6 \cdot 10^{-3}) = 2{,}2$

$pH = 14 - pOH = 11{,}8$

Odpowiedź: Roztwór amoniaku ma pH = 11,8.

WARTO WIEDZIEĆ

Twórca prawa rozcieńczeń, niemiecki chemik Wilhelm Friedrich Ostwald, otrzymał w 1909 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za prace dotyczące katalizy oraz kinetyki i równowagi reakcji chemicznych. Uczony pracował w Rydze oraz w Lipsku, gdzie utworzył pierwszą na świecie Katedrę Chemii Fizycznej. Jednym z praktycznych osiągnięć Ostwalda było opracowanie metody katalitycznego utlenienia amoniaku do tlenku azotu(II). Metoda Ostwalda jest w dalszym ciągu stosowana w procesie produkcji kwasu azotowego(V).



▶ Wilhelm F. Ostwald, 1853–1932

PODSUMOWANIE

- **W roztworach słabych elektrolitów** ustala się równowaga dysocjacji.
- **Im mocniejszy** jest elektrolit, tym wyższą wartość ma jego stała dysocjacji.
- **Stała dysocjacji** nie zależy od stężenia roztworu, tylko od temperatury.
- **Prawo rozcieńczeń Ostwalda** to zależność wiążąca stałą dysocjacji, stopień dysocjacji i stężenie molowe roztworu elektrolitu.
- **pH roztworu** kwasu lub zasady można obliczyć, jeśli jest znane jego stężenie i wartość odpowiedniej stałej dysocjacji.

PYTANIA I ZADANIA

1. Stała dysocjacji kwasu mrówkowego ma wartość $1{,}8 \cdot 10^{-4}$. Oblicz stopień dysocjacji tego kwasu w roztworze o stężeniu $c_a = 0{,}02$ mol/dm^3.
2. Oblicz pH roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,8 mol/dm^3, jeżeli stała dysocjacji K_a tego kwasu wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.
3. Oblicz stężenie jonów OH^- w roztworze amoniaku o stężeniu 0,6 mol/dm^3 oraz pH tego roztworu, jeśli wiadomo, że stała dysocjacji zasadowej amoniaku (K_b) wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.



33. Reakcje jonowe

- Jonowy zapis równań reakcji
- Zapis równań reakcji, w których wydziela się gaz
- Reakcje zobojętniania
- Projektowanie reakcji strąceniowych

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o reakcji zobojętniania, jonowym zapisie równań reakcji i rozpuszczalności soli.

Jonowy zapis równań reakcji

W reakcjach zachodzących w roztworach wodnych zwykle biorą udział jony. Z tego względu jonowy zapis równań reakcji często lepiej odzwierciedla istotę tych procesów. Wzory substancji niezdysocjowanych lub trudno rozpuszczalnych zapisujemy w formie cząsteczkowej, a tych, które dysocjują, w formie jonowej. Wydzielający się gaz powinien być oznaczony strzałką skierowaną do góry, a strącający się osad – strzałką skierowaną w dół. Przy symbolach jonów należałoby umieszczać indeksy (aq) w celu podkreślenia, że jony są hydratowane, czyli otoczone cząsteczkami wody, podobnie jak przy symbolach lub wzorach substancji stałych czasem umieszcza się indeks (s). Na przykład reakcję, która zachodzi po wprowadzeniu metalicznego cynku do roztworu zawierającego jony miedzi, można opisać równaniem:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

W praktyce jednak najczęściej stosuje się uproszczony zapis, z pominięciem tych indeksów:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Zapis równań reakcji, w których wydziela się gaz

Laboratoryjna metoda otrzymywania wodoru polega na działaniu kwasem solnym na metaliczny cynk. Z cząsteczkowego zapisu równania tej reakcji:

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

nie wynika, czy polega ona na oddziaływaniu atomów cynku z atomami (lub jonami) wodoru czy z resztą kwasową tego kwasu. Jeżeli natomiast substancje zdysocjowane przedstawi się w formie jonowej:

$$Zn + 2\,H^+ + \underline{2\,Cl^-} \longrightarrow Zn^{2+} + \underline{2\,Cl^-} + H_2\uparrow$$

to można stwierdzić, że jony chlorkowe nie biorą udziału w tej reakcji i poprawny będzie zapis skrócony:

$$Zn + 2\,H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

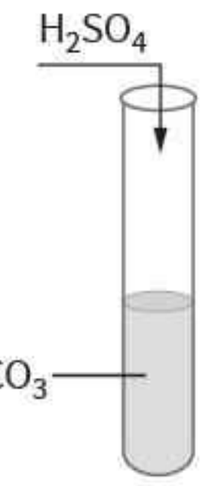
Innym przykładem reakcji, w której wydziela się gaz, jest działanie mocnego kwasu na sól słabego i nietrwałego lub lotnego kwasu. Takimi solami są np. węglan, siarczan(IV) lub siarczek sodu. Przeprowadźcie poniższe doświadczenie z udziałem węglanu sodu.



DOŚWIADCZENIE 33.1. Reakcja mocnego kwasu z solą słabego kwasu

Przygotowanie:

- probówka;
- roztwór węglanu sodu lub węglanu potasu: zmieszajcie w probówce małą porcję tej soli i kilka cm^3 wody destylowanej;
- mocny kwas: kwas siarkowy(VI) lub kwas solny o stężeniu 1 mol/dm^3.





Wykonanie: Do otrzymanego roztworu soli dodajcie około 1 cm^3 kwasu. Następnie do wylotu probówki zbliżcie zapalone łuczywo.

Obserwacje: Po dodaniu kwasu w roztworze soli zaczęły pojawiać się pęcherzyki gazu, który gasił zapalone łuczywo.

Wnioski: Kwas siarkowy(VI) jest mocniejszy od kwasu węglowego i dlatego wypiera go z jego soli. Kwas węglowy jest nietrwały i ulega natychmiast rozkładowi na tlenek węgla(IV) i wodę.

W przeprowadzonym doświadczeniu zaszła reakcja opisana równaniem:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Równanie to możemy przedstawić w formie jonowej:

$$\underline{2\,Na^+} + CO_3^{2-} + 2\,H^+ + \underline{SO_4^{2-}} \longrightarrow \underline{2\,Na^+} + \underline{SO_4^{2-}} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Taki zapis równania reakcji pokazuje, że ani kationy metalu, ani aniony SO_4^{2-} nie biorą w niej udziału. Dlatego nie ma znaczenia, który z wymienionych węglanów oraz kwasów został użyty w doświadczeniu. Istotę tej reakcji oddaje równanie zapisane w formie skróconej jonowej:

$$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

Znajomość rzeczywistego przebiegu reakcji chemicznych jest niezbędna do poprawnego projektowania doświadczeń. Na przykład znana jest metoda laboratoryjnego otrzymywania gazowego HCl przez wypieranie go z NaCl za pomocą H_2SO_4.

Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że taka reakcja nie zajdzie, jeżeli użyjemy roztworu NaCl i roztworu H_2SO_4. Otrzymamy wtedy mieszaninę zawierającą jony: Na^+, H^+, Cl^- i SO_4^{2-}. Dopiero kiedy podziałamy stężonym H_2SO_4 na stały chlorek sodu, w reakcji wydzieli się gazowy chlorowodór.

Reakcje zobojętniania

Reakcja zobojętniania, nazywana też neutralizacją, ma duże znaczenie w przemyśle chemicznym i w różnych dziedzinach życia. Na przykład ogrodnicy neutralizują zbyt kwaśne lub zbyt alkaliczne gleby, żeby dostosować ich odczyn do potrzeb danych upraw. Osoby cierpiące na nadkwasotę przyjmują leki, które zobojętniają wydzielający się w nadmiarze sok żołądkowy.

Podczas prowadzenia reakcji zobojętniania w laboratorium dodajemy kwas do roztworu zasady lub zasadę do roztworu kwasu, ale konieczne jest przy tym użycie odpowiedniego wskaźnika pH, który pokaże, czy cel został osiągnięty. Jeżeli dodamy zbyt małą lub zbyt dużą ilość odczynnika, nie otrzymany obojętnego roztworu.

Przeprowadźcie takie doświadczenie.

NaOH
$Ca(OH)_2$
HCl
HNO_3

DOŚWIADCZENIE 33.2. Reakcja kwasów z zasadami

Przygotowanie:

- dwie probówki;
- rozcieńczone roztwory dwóch różnych wodorotlenków, np. NaOH i $Ca(OH)_2$;
- alkoholowy roztwór fenoloftaleiny;
- rozcieńczony kwas solny;
- rozcieńczony roztwór kwasu azotowego(V).





Wykonanie: Do dwóch probówek (lub kolb stożkowych) wlejcie po kilka cm^3 rozcieńczonych roztworów wodorotlenków, a następnie dodajcie do nich po kilka kropli fenoloftaleiny (1).

Do malinowych roztworów wkraplajcie rozcieńczone kwasy (2): do jednego naczynia rozcieńczony roztwór kwasu azotowego(V), a do drugiego rozcieńczony kwas solny, aż do całkowitego odbarwienia roztworów (3).

Obserwacje: Roztwór zasady pod wpływem fenoloftaleiny zabarwił się na malinowo. Dodawanie kwasu spowodowało odbarwienie tego roztworu. Probówka stała się ciepła.

Wnioski: Jony OH^- obecne w roztworze zasady znikają po dodaniu kwasu, gdyż reagują z jonami H^+ i tworzą wodę. Reakcja ta jest egzotermiczna.

Zmiana zabarwienia wskaźnika świadczy o zmianie odczynu roztworu, a to jest związane z zajściem reakcji chemicznych.

Reakcje przebiegające w przeprowadzonym doświadczeniu można opisać równaniami w formie cząsteczkowej, np.

$$NaOH + HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

oraz:

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O$$

Jednak zapis jonowy lepiej pokazuje, co naprawdę dzieje się podczas mieszania roztworów kwasów i zasad. W doświadczeniu były stosowane mocne kwasy i mocne zasady, przedstawiamy je więc w formie zdysocjowanej:

$$\underline{Na^+} + OH^- + H^+ + \underline{NO_3^-} \longrightarrow \underline{Na^+} + \underline{NO_3^-} + H_2O$$

$$\underline{Ca^{2+}} + 2\,OH^- + 2\,H^+ + \underline{2\,Cl^-} \longrightarrow \underline{Ca^{2+}} + \underline{2\,Cl^-} + 2\,H_2O$$

Gdy pominiemy jony, które powtarzają się po obu stronach równań, otrzymujemy bardzo proste równania:

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$$

i

$$2\,OH^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O$$

co po skróceniu daje:

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$$

Widać więc, że **reakcja zobojętniania** polega na łączeniu się jonów wodoru i jonów wodorotlenkowych w niezdysocjowane cząsteczki wody, a rodzaj kwasu lub zasady nie ma znaczenia. Oczywiście od użytego kwasu i zasady zależy, jaka sól po zobojętnieniu pozostanie w postaci jonów w roztworze. W celu wydzielenia soli należy odparować wodę.

Projektowanie reakcji strąceniowych

Reakcje strąceniowe służą najczęściej do otrzymywania trudno rozpuszczalnych w wodzie soli i wodorotlenków metali. W celu przeprowadzenia tego typu reakcji należy dobrać takie rozpuszczalne reagenty, żeby po zmieszaniu ich roztworów jeden z produktów się strącił, a drugi pozostał w roztworze.

PRZYKŁAD 33.1.

Na podstawie tabeli rozpuszczalności zaproponuj sposób otrzymywania wodorotlenku miedzi(II), a następnie przeprowadź tę reakcję.

Wodorotlenek miedzi(II) jest trudno rozpuszczalny w wodzie, strąci się więc po zmieszaniu roztworów, z których jeden zawiera aniony wodorotlenkowe, a drugi kationy miedzi(II). Reakcję tę opisuje równanie:

$$Cu^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

Do doświadczenia można użyć dowolnej rozpuszczalnej soli miedzi(II), np. $CuSO_4$, i do jej roztworu dodać roztwór mocnej zasady, np. NaOH.

Uwaga: Mocną zasadą jest również wodorotlenek wapnia lub baru, ale siarczany(VI) tych metali są trudno rozpuszczalne. W takiej sytuacji strącający się osad byłby mieszaniną dwóch substancji, np. $Cu(OH)_2$ i $BaSO_4$.



NaOH



$CuSO_4$



$CuSO_4$

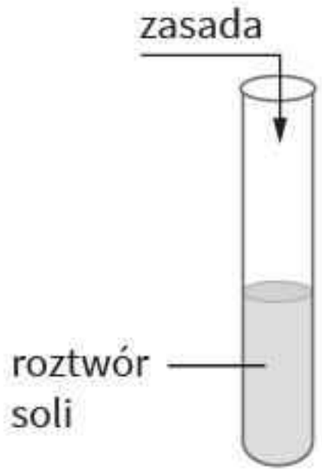


$CuSO_4$

DOŚWIADCZENIE 33.3. Otrzymywanie wodorotlenku miedzi(II)

Przygotowanie:

- probówka;
- roztwór dobrze rozpuszczalnej soli miedzi(II);
- roztwór wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu.





Wykonanie: Do probówki wlejcie kilka cm^3 roztworu wybranej soli miedzi(II) i dodawajcie powoli roztwór wodorotlenku sodu lub potasu.

Obserwacje: Po dodaniu roztworu zasady w roztworze siarczanu(VI) miedzi(II) strącił się niebieski osad.

Wnioski: Jony Cu^{2+} połączyły się z jonami OH^- i utworzyły trudno rozpuszczalny wodorotlenek miedzi(II):

$$Cu^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2$$

Jeżeli do roztworu soli miedzi doda się niewielką ilość mocnej zasady, strąci się osad **hydroksosoli**. Na przykład w roztworze $CuCl_2$ po dodaniu niewielkiej ilości roztworu NaOH przebiegnie reakcja opisana równaniem:

$$Cu^{2+} + Cl^- + OH^- \longrightarrow Cu(OH)Cl$$

Jej produktem jest chlorek wodorotlenek miedzi(II) (chlorek hydroksomiedzi(II)). Reakcje strąceniowe znajdują zastosowanie w analizie jakościowej, gdyż strącanie osadu i jego barwa mogą świadczyć o obecności określonych jonów w badanym roztworze.



Na_2SiO_3



$NiSO_4$
KI



$PbNO_3$
KI



$PbNO_3$

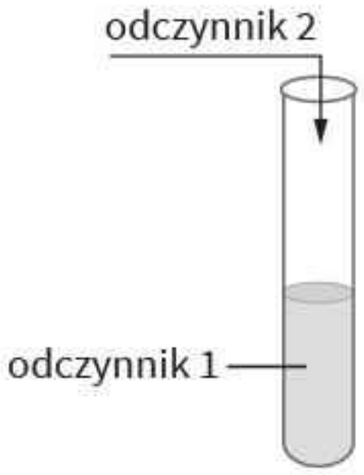


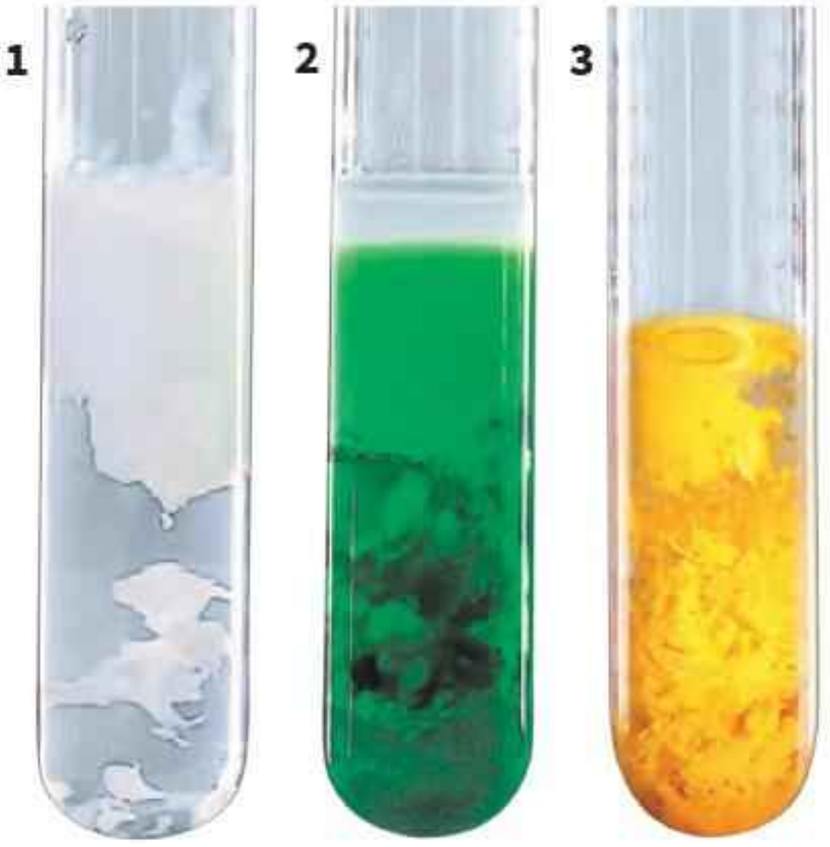
$PbNO_3$

DOŚWIADCZENIE 33.4. Reakcje strąceniowe

Przygotowanie:

- trzy probówki;
- rozcieńczone roztwory: krzemianu sodu (szkła wodnego Na_2SiO_3), siarczanu(VI) niklu(II), azotanu(V) ołowiu(II);
- kwas solny;
- roztwory: wodorotlenku sodu, jodku potasu.





Wykonanie: Do trzech probówek wlejcie po kilka cm^3 rozcieńczonych roztworów:
1) krzemianu sodu;
2) siarczanu(VI) niklu(II);
3) azotanu(V) ołowiu(II).
Następnie do tych probówek wlejcie trochę roztworów:

- do pierwszej kwasu solnego;
- do drugiej wodorotlenku sodu;
- do trzeciej jodku potasu.

Obserwacje: W pierwszej probówce strącił się biały osad, w drugiej zielony, a w trzeciej żółty.

Wnioski: W pierwszej probówce powstał kwas krzemowy, w drugiej wodorotlenek niklu(II), a w trzeciej jodek ołowiu(II).

WARTO WIEDZIEĆ

Reakcje w roztworach konkurują ze sobą i dlatego ich przebieg często zależy od pH danego roztworu. Jest to wykorzystywane w analizie chemicznej, gdy trzeba zidentyfikować kationy metali występujące w mieszaninie. Strącanie osadów siarczków w różnych środowiskach pozwala na wyodrębnienie poszczególnych kationów. Przykładem może być mieszanina zawierająca kationy Cu^{2+} i Zn^{2+}. Bardzo trudno rozpuszczalny, czarny siarczek miedzi(II) strąci się nawet w silnie zakwaszonym roztworze, w którym zamiast jonów siarczkowych występuje H_2S:

$$Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow CuS + 2\,H^+$$

W takich warunkach nie powstanie lepiej rozpuszczalny siarczek cynku. Dopiero po znacznym podwyższeniu pH, gdy w roztworze pojawią się jony S^{2-}, zajdzie reakcja:

$$Zn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow ZnS$$

i strąci się biały osad.



PODSUMOWANIE

- W reakcjach przebiegających w roztworach wodnych najczęściej biorą udział jony, dlatego reakcje te należy opisywać równaniami w formie jonowej.
- **Wzory substancji niezdysocjowanych** lub trudno rozpuszczalnych zapisuje się w formie cząsteczkowej, a tych, które dysocjują – w formie jonowej.
- **Reakcja zobojętniania** między mocnym kwasem a mocną zasadą polega na powstawaniu cząsteczek wody z jonów H^+ i OH^-.
- Podczas projektowania reakcji strąceniowej należy dobrać rozpuszczalne substraty tak, aby po ich zmieszaniu powstał tylko jeden produkt trudno rozpuszczalny.

PYTANIA I ZADANIA

1. Napisz w zeszycie w formie skróconej jonowej równania następujących reakcji przebiegających w roztworach wodnych:
   a) wodorowęglanu potasu z kwasem siarkowym(VI);
   b) glinu z kwasem solnym;
   c) wodorotlenku sodu z chlorkiem żelaza(II).
2. Zaprojektuj doświadczenie, w wyniku którego otrzymasz fosforan(V) wapnia.
3. Wyjaśnij, dlaczego nie można otrzymać azotanu(V) potasu po zmieszaniu roztworów chlorku potasu i azotanu(V) sodu.
4. Napisz w zeszycie w formie cząsteczkowej równania reakcji zachodzących podczas dodawania roztworu NaOH do roztworu $FeCl_3$. Uwzględnij powstawanie hydroksosoli.



34. Hydroliza soli

- Odczyn roztworów soli
- Hydroliza soli
- Hydroksosole
- Hydroliza anionowa i kationowa
- Hydroliza soli wg teorii Brønsteda
- Obliczanie pH roztworu soli

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o mocy kwasów i zasad.

Odczyn roztworów soli

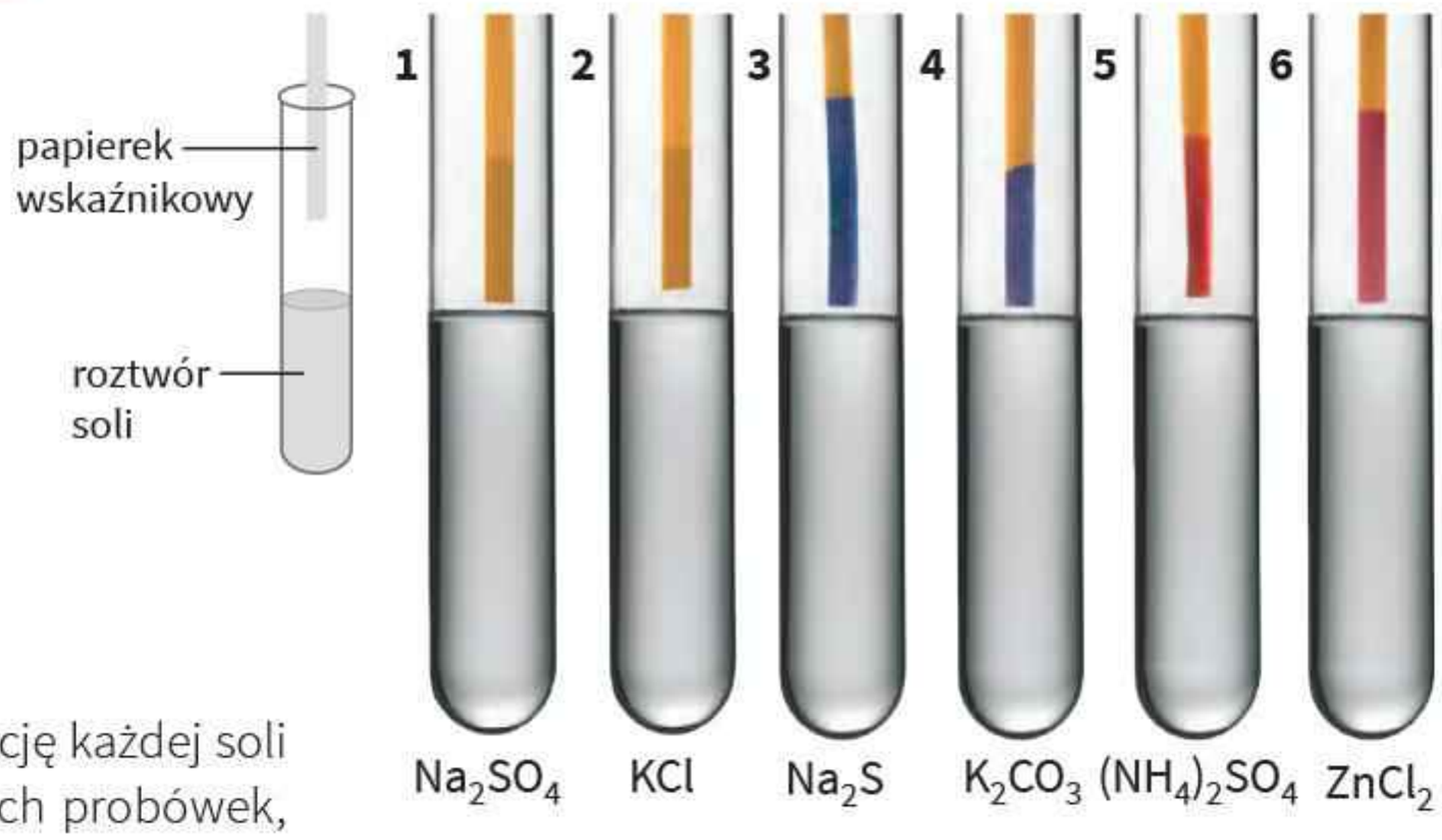
Nie wszystkie roztwory soli mają odczyn obojętny. Można to sprawdzić za pomocą prostego doświadczenia.

Na_2S $ZnCl_2$ Na_2S $ZnCl_2$ Na_2S $ZnCl_2$

DOŚWIADCZENIE 34.1. Badanie odczynu roztworów soli

Przygotowanie:

- sześć probówek;
- uniwersalne papierki wskaźnikowe;
- siarczan(VI) sodu;
- chlorek potasu;
- siarczek sodu;
- węglan potasu;
- siarczan(VI) amonu;
- chlorek cynku;
- woda destylowana.



Wykonanie: Małą porcję każdej soli wsypcie do oddzielnych probówek, tak żeby w każdej probówce była inna sól. Następnie wlejcie do probówek po kilka cm^3 wody destylowanej i mieszajcie ich zawartość do rozpuszczenia soli. Zbadajcie odczyn każdego z roztworów za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

Obserwacje: W dwóch roztworach papierek wskaźnikowy nie zmienił zabarwienia, w dwóch przybrał barwę ciemnoniebieską (lub zieloną w zależności od rodzaju papierka), a w pozostałych dwóch – czerwoną.

Wnioski: Badane roztwory soli różnią się odczynem.

Na podstawie wyników doświadczenia badane sole można podzielić na trzy grupy:

Odczyn obojętny	Odczyn zasadowy	Odczyn kwasowy
siarczan(VI) sodu	siarczek sodu	siarczan(VI) amonu
chlorek potasu	węglan potasu	chlorek cynku

Porównanie kationów i anionów wchodzących w skład badanych związków pozwala określić wspólne cechy soli, których roztwory mają taki sam odczyn.

Sole, których roztwory mają odczyn obojętny

Spośród soli badanych w doświadczeniu 34.1 obojętne roztwory tworzyły: siarczan(VI) sodu i chlorek potasu. Papierek wskaźnikowy nie zmieniłby również zabarwienia w roztworach: chlorku sodu, azotanu(V) potasu, siarczanu(VI) potasu itp. Wspólną cechą tych wszystkich soli jest pochodzenie ich kationów od mocnych zasad i anionów od mocnych kwasów. Takie jony nie reagują z wodą i dlatego odczyn roztworu nie ulega zmianie.

Sole, których roztwory mają odczyn zasadowy

W przeprowadzonym doświadczeniu 34.1 odczyn zasadowy mają roztwory siarczku sodu i węglanu potasu. Obie te sole zawierają kationy pochodzące od mocnych zasad i aniony pochodzące od słabych kwasów. Takie kationy nie wpływają na odczyn, więc można przypuszczać, że roztwory stały się zasadowe w wyniku reakcji z udziałem anionów.

Słabe kwasy (tak jak inne słabe elektrolity) są w roztworze zdysocjowane w niewielkim stopniu. Oznacza to, że w równowadze, jaka ustala się w roztworze takiego kwasu, aniony reszty kwasowej (oraz jony H^+) są obecne w bardzo małych stężeniach. Natomiast kiedy rozpuszcza się w wodzie sól, taką jak np. siarczek sodu, w roztworze pojawia się duże stężenie jonów siarczkowych. Ponieważ jest to sytuacja niekorzystna, **jony S^{2-} (czy inne aniony pochodzące od słabego kwasu) reagują z wodą z utworzeniem niezdysocjowanego lub częściowo zdysocjowanego kwasu**. Reakcje te, na przykładzie jonów siarczkowych, można opisać równaniami:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$

Jak widać, wśród produktów tych reakcji są jony OH^-, których obecność jest przyczyną zasadowego odczynu roztworu siarczku sodu oraz innych roztworów soli słabych kwasów.

Sole, których roztwory mają odczyn kwasowy

Sole, które w doświadczeniu 34.1 wykazały odczyn kwasowy, miały aniony pochodzące od mocnych kwasów (H_2SO_4 i HCl). Takie jony nie reagują z wodą i nie wpływają na odczyn roztworu. Natomiast kationy obu tych soli pochodziły od słabych zasad ($NH_{3(aq)}$ i $Zn(OH)_2$, które „niechętnie" występują w postaci zdysocjowanej. Dlatego w roztworze siarczanu(VI) amonu zachodziły reakcje opisane równaniami:

$$NH_4^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$$
$$\text{lub } NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

lub w największym uproszczeniu:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

Reakcje zachodzące w roztworze soli cynku można przedstawić za pomocą równań:

$$Zn^{2+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H_3O^+$$
$$ZnOH^+ + 2\ H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H_3O^+$$

lub w uproszczeniu:

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$$
$$ZnOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H^+$$

We wszystkich tych reakcjach uwalniają się jony H^+ (H_3O^+), co jest przyczyną kwasowego odczynu roztworu takich soli.
Warto zwrócić uwagę na kation $ZnOH^+$, który może występować również w solach. Związek o wzorze ZnOHCl to chlorek hydroksocynku (chlorek wodorotlenek cynku), należący do **hydroksosoli**.

Hydroliza anionowa i kationowa

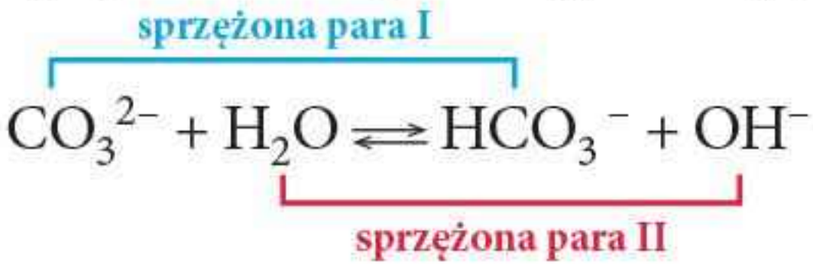
Opisane wyżej zjawiska nazywa się hydrolizą soli. Można ją zdefiniować następująco:

Hydroliza to reakcja wody z jonami pochodzącymi od słabych kwasów lub słabych zasad, która prowadzi do powstania produktów słabo zdysocjowanych lub trudno rozpuszczalnych oraz nadmiaru jonów H^+ lub OH^-.

Jeżeli reakcji z wodą ulegają aniony słabego kwasu, mamy do czynienia z **hydrolizą anionową**, która powoduje zasadowy odczyn roztworu. Reakcja wody z kationami pochodzącymi od słabej zasady to **hydroliza kationowa**, odpowiadająca za kwasowy odczyn roztworu. Sole złożone z kationu pochodzącego od słabej zasady i anionu pochodzącego od słabego kwasu też ulegają hydrolizie, ale ich odczyn jest bliski obojętnemu.

Hydroliza soli według teorii Brønsteda

Zgodnie z teorią Brønsteda aniony reszt kwasowych są zasadami i to tym mocniejszymi, im słabsze są sprzężone z nimi kwasy. **Zatem hydroliza soli słabego kwasu to** po prostu **dysocjacja zasadowa odpowiedniej zasady Brønsteda.** Na przykład w roztworze węglanu sodu zachodzi dysocjacja zasadowa jonu węglanowego, którą opisuje równanie:



Analogicznie, **hydroliza w roztworze soli słabej zasady polega na tym, że zachodzi dysocjacja kwasowa kationu, będącego kwasem sprzężonym z tą zasadą**. Najprościej można to przedstawić na przykładzie jonu amonowego:



Z kolei kation metalu jest kwasem Brønsteda dlatego, że jest hydratowany i może być donorem protonów pochodzących ze związanych z nim cząsteczek wody. Dysocjację kwasową kationu cynku opisuje równanie:



Jeżeli w tych równaniach reakcji pominie się wodę hydratacyjną, zostaną one uproszczone do formy, jaka była stosowana wcześniej.

Obliczanie pH roztworu soli

Jeżeli są znane wartości stałych dysocjacji słabych kwasów lub słabych zasad wchodzących w skład soli, można obliczyć pH roztworu takiej soli o podanym stężeniu.

PRZYKŁAD 34.1.

Oblicz pH roztworu chlorku amonu o stężeniu 0,5 mol/dm^3. Stała dysocjacji amoniaku $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Dla sprzężonej pary kwas–zasada $K_a \cdot K_b = K_w$, stąd dla jonu NH_4^+:

$$K_a = 10^{-14} / (1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

Sprawdzamy, czy można skorzystać z uproszczonego wzoru:

$c_a / K_a = 0{,}5 / (5{,}6 \cdot 10^{-10}) > 400$, więc stężenie jonów H^+ obliczymy z zależności:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{2{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}67 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3$$

$$pH = -\log(1{,}67 \cdot 10^{-5}) = 4{,}8$$

Odpowiedź: Roztwór chlorku amonu ma pH = 4,8.

PRZYKŁAD 34.2.

Oblicz pH roztworu octanu sodu (CH_3COONa) o stężeniu 0,2 mol/dm^3. Stała dysocjacji kwasu octowego $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Dla sprzężonej pary kwas–zasada $K_a \cdot K_b = K_w$, stąd dla jonu CH_3COO^-:

$$K_b = 10^{-14} / (1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

Sprawdzamy, czy można skorzystać z uproszczonego wzoru:

$c_b / K_b = 0{,}2 / (5{,}6 \cdot 10^{-10}) > 400$, więc stężenie jonów OH^- obliczamy z zależności:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} = \sqrt{1{,}12 \cdot 10^{-10}} = 1{,}06 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3$$

$$pOH = -\log(1{,}06 \cdot 10^{-5}) = 4{,}97 \approx 5$$

$$pH = 14 - pOH = 9$$

Odpowiedź: Roztwór octanu sodu ma pH = 9.

WARTO WIEDZIEĆ

Zielony nalot pokrywający miedziane dachy starych budowli, nazywany patyną, składa się głównie z hydroksosoli miedzi. Jeżeli powietrze jest czyste, patynę tworzy węglan wodorotlenek miedzi(II) o wzorze $(CuOH)_2CO_3$. Przemysłowe zanieczyszczenia powietrza powodują, że składnikiem patyny na dachach budynków miejskich jest również siarczan(VI) wodorotlenek miedzi(II).



PODSUMOWANIE

- **Hydroliza** to reakcja wody z jonami pochodzącymi od słabych kwasów lub słabych zasad, która prowadzi do powstania produktów słabo zdysocjowanych lub trudno rozpuszczalnych oraz nadmiaru jonów H^+ lub OH^-.
- **Roztwory soli słabych kwasów** w wyniku hydrolizy anionowej mają odczyn zasadowy, a **roztwory soli słabych zasad** w wyniku hydrolizy kationowej – odczyn kwasowy.
- Zgodnie z teorią Brønsteda **hydroliza kationowa** to dysocjacja kwasowa słabego kwasu, a **hydroliza anionowa** to dysocjacja zasadowa słabej zasady.
- W wyniku hydrolizy soli zawierającej dwu- lub trójdodatnie kationy metali mogą się tworzyć **hydroksosole**.

PYTANIA I ZADANIA

1. Określ odczyn roztworów następujących soli: $CuSO_4$, $Ba(NO_3)_2$, KNO_2.
2. Napisz w zeszycie w formie jonowej równania reakcji hydrolizy chlorku żelaza(III).
3. Oceń, jak na odczyn gleby wpływa nawożenie jej siarczanem(VI) amonu. Uzasadnij swoją odpowiedź odpowiednimi równaniami reakcji.
4. Oblicz pH roztworu mrówczanu potasu (HCOOK) o stężeniu 1,5 mol/dm^3.
5. Uszereguj roztwory wymienionych soli zgodnie ze wzrostem pH: KF, NH_4Cl, $BaCl_2$.



35. Miareczkowanie kwas–zasada

- Oznaczanie stężenia roztworu metodą miareczkowania
- Krzywa miareczkowania kwas–zasada
- Skok krzywej miareczkowania
- Dobór wskaźnika w miareczkowaniu kwas–zasada
- Bufory pH

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o reakcji zobojętnienia, równowagach dysocjacji kwasowej i zasadowej oraz hydrolizie soli.

Oznaczanie stężenia roztworu metodą miareczkowania

Miareczkowanie jest metodą analizy ilościowej, która służy do wyznaczania stężenia substancji w roztworze. Podstawą tej metody jest stechiometria reakcji zachodzącej między dwoma reagentami, z których jeden występuje w roztworze o nieznanym stężeniu, a drugi w roztworze o stężeniu ściśle określonym. Objętość jednego z tych roztworów jest dokładnie znana (odmierzona pipetą), a objętość drugiego zostaje zmierzona w wyniku **miareczkowania**. Do mierzenia objętości roztworu zużytego w reakcji służy **biureta**, czyli długa szklana rurka z podziałką, zakończona u dołu zaworem. Porcję badanego roztworu odmierza się pipetą do kolby stożkowej, dodaje odpowiedni wskaźnik i umieszcza pod biuretą. Następnie powoli dodaje się roztwór z biurety, aż do chwili zmiany barwy wskaźnika. Jest to tzw. punkt końcowy miareczkowania (PK). Roztwór, którym napełnia się biuretę, jest nazywany **titrantem** (od angielskiego *titration* – miareczkowanie), a roztwór miareczkowany nazywa się **analitem**.

Podczas miareczkowania kwas–zasada zachodzi reakcja zobojętnienia. Na przykład do odmierzonego pipetą roztworu NaOH o nieznanym stężeniu dodaje się wskaźnik pH, a następnie powoli wprowadza z biurety roztwór kwasu (np. HCl) o znanym stężeniu. W momencie, w którym następuje zmiana barwy wskaźnika (PK), zamyka się zawór biurety i kończy miareczkowanie. Na podziałce biurety odczytuje się objętość zużytego roztworu kwasu.

Miareczkowanie

to metoda oznaczania stężenia substancji w roztworze na podstawie stechiometrii jej reakcji z drugą substancją, której stężenie jest znane. W miareczkowaniu stosuje się wskaźniki, które zmieniają barwę po zakończeniu danej reakcji.

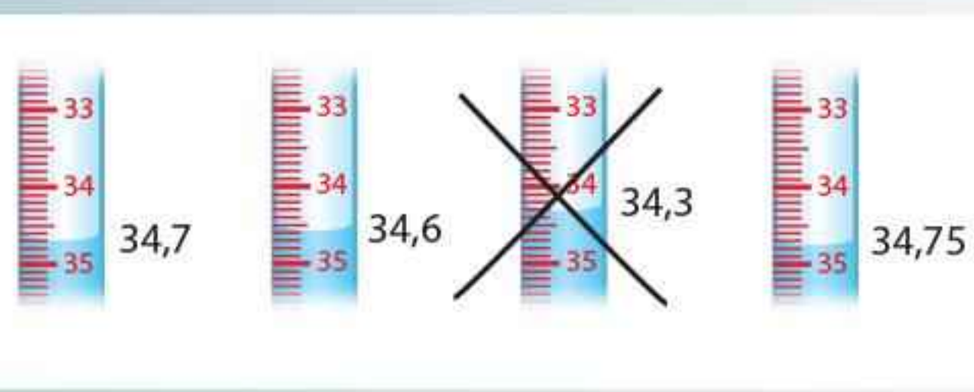
biureta

titrant
roztwór
o znanym
stężeniu

analit
roztwór badany
ze wskaźnikiem

Objętość titranta

W celu poprawnego oznaczenia stężenia badanego roztworu miareczkowanie przeprowadza się kilkakrotnie i do obliczeń bierze się średnią wartość objętości roztworu odczytaną na podziałce biurety. Jeżeli któryś odczyt znacznie różni się od pozostałych, nie uwzględnia się go w średnim wyniku.



Na rysunku pokazane są przykładowe objętości roztworu zużytego podczas miareczkowania.

$V_{śr} = (34{,}7 + 34{,}6 + 34{,}75)\ cm^3 / 3 = 34{,}7\ cm^3$



Zastosowanie **pehametru** w miareczkowaniu kwas–zasada pozwala wyznaczyć zależność pH roztworu od objętości dodanego titranta.



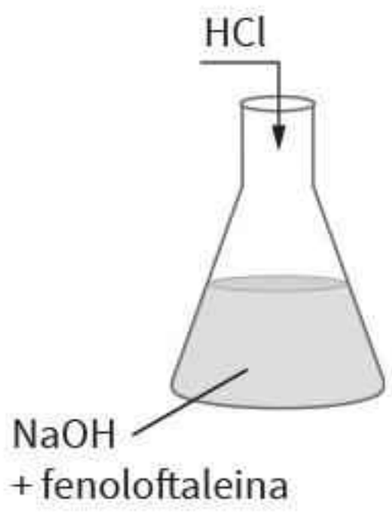
HCl
NaOH

DOŚWIADCZENIE 35.1. Wyznaczanie stężenia roztworu NaOH

Przygotowanie:

- waga analityczna;
- metalowy statyw z zamontowaną biuretą o poj. 50 cm^3;
- mały szklany lejek;
- kolba stożkowa;
- kolba miarowa o poj. 100 cm^3;
- pipeta jednomiarowa o poj. 20 cm^3;
- roztwór HCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3;
- stały wodorotlenek sodu;
- woda destylowana;
- alkoholowy roztwór fenoloftaleiny.

Wykonanie: Zważcie kilka pastylek NaOH i wrzućcie je do kolby miarowej. Rozpuśćcie je w niewielkiej ilości wody destylowanej i dopełnijcie wodą do kreski na szyjce kolby. Po dokładnym wymieszaniu roztworu pobierzcie z niego pipetą 20 cm^3 i przenieście do kolby stożkowej. Dodajcie kilka kropli alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Biuretę napełnijcie roztworem HCl do kreski oznaczonej 0 (początek skali). Umieśćcie kolbę stożkową z roztworem NaOH oraz wskaźnikiem pod biuretą (1) i powoli dodawajcie roztwór kwasu, cały czas mieszając zawartość kolby (2). W momencie zaniku barwy roztworu zamknijcie zawór biurety i na jej podziałce odczytajcie objętość zużytego kwasu (3).









Obserwacje: Fenoloftaleina zabarwiła roztwór wodorotlenku sodu na malinowo. W trakcie miareczkowania początkowo barwa roztworu prawie się nie zmieniała, a po dodaniu większej ilości kwasu nagle nastąpiło całkowite odbarwienie roztworu. Objętość dodanego titranta wyniosła X cm^3.

Wnioski: Dodatek niewielkiej ilości kwasu do roztworu zasady nieznacznie zmienia pH tego roztworu, ale w chwili zobojętnienia pH zmienia się gwałtownie.

Stężenie badanego roztworu NaOH można obliczyć w sposób podany poniżej.
Podczas miareczkowania zaszła reakcja zobojętnienia opisana równaniem:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad \text{lub} \qquad HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

Wobec tego można założyć, że w punkcie końcowym miareczkowania zrównały się liczby moli odmierzonej zasady i dodanego kwasu: $n_{H^+} = n_{OH^-}$.
Odczytana na podziałce biurety objętość roztworu HCl wyniosła $X\ cm^3 = 0{,}001 \cdot X\ dm^3$, a stężenie tego roztworu było równe 0,1 mol/dm^3, więc ze wzoru na stężenie molowe: $c_m = n / V$ obliczamy liczbę moli kwasu:

$$n_{H^+} = 0{,}001 \cdot X\ dm^3 \cdot 0{,}1\ mol/dm^3 = 10^{-4} \cdot X\ mol$$

Taka sama była liczba moli zasady w kolbie stożkowej, a początkowa objętość zasady wynosiła 20 $cm^3 = 0{,}02\ dm^3$, stąd stężenie roztworu NaOH:

$$c_{OH^-} = 10^{-4} \cdot X\ mol\ /\ 0{,}02\ dm^3 = 0{,}005 \cdot X\ mol/dm^3$$

Przykładowo, gdyby objętość roztworu kwasu odczytana na skali biurety wyniosła $X = 25\ cm^3$, to stężenie roztworu NaOH byłoby równe:

$$c_{OH^-} = 0{,}005 \cdot 25\ mol/dm^3 = 0{,}125\ mol/dm^3$$

Warto też sprawdzić, czy masa NaOH wyznaczona metodą miareczkowania zgadza się z masą odczytaną na wadze analitycznej.
Roztwór był przygotowany w kolbie miarowej o pojemności $100\ cm^3 = 0{,}1\ dm^3$, więc zawarta w nim liczba moli NaOH wynosiła:

$$n_{OH^-} = 0{,}1\ dm^3 \cdot 0{,}005 \cdot X\ mol/dm^3 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot X\ mol$$

Masa molowa NaOH wynosi 40 g/mol, więc obliczona masa próbki to:

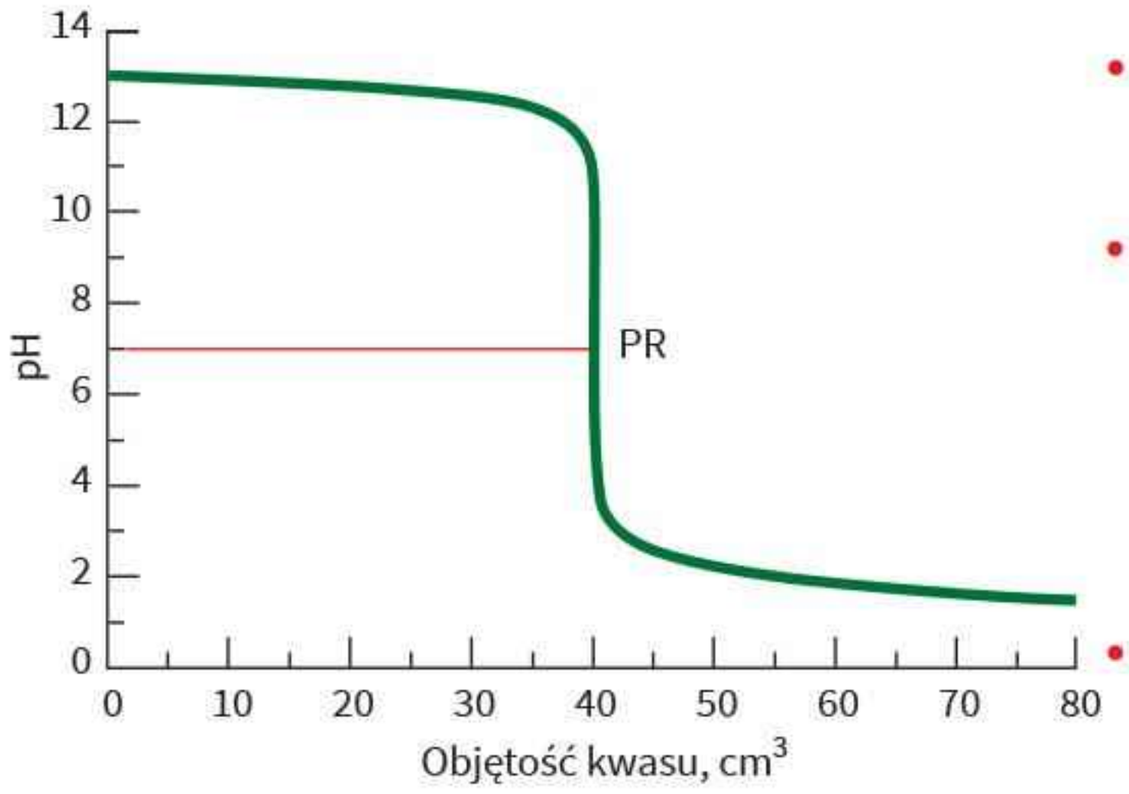
$$m_{NaOH} = 40\ g/mol \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot X\ mol = 0{,}02 \cdot X\ g$$

Przykładowo, gdyby objętość roztworu kwasu odczytana na skali biurety wyniosła $25\ cm^3$, to obliczona masa próbki NaOH byłaby równa:

$$m_{NaOH} = 0{,}02 \cdot 25\ g = 0{,}5\ g = 500\ mg$$

Krzywa miareczkowania kwas–zasada

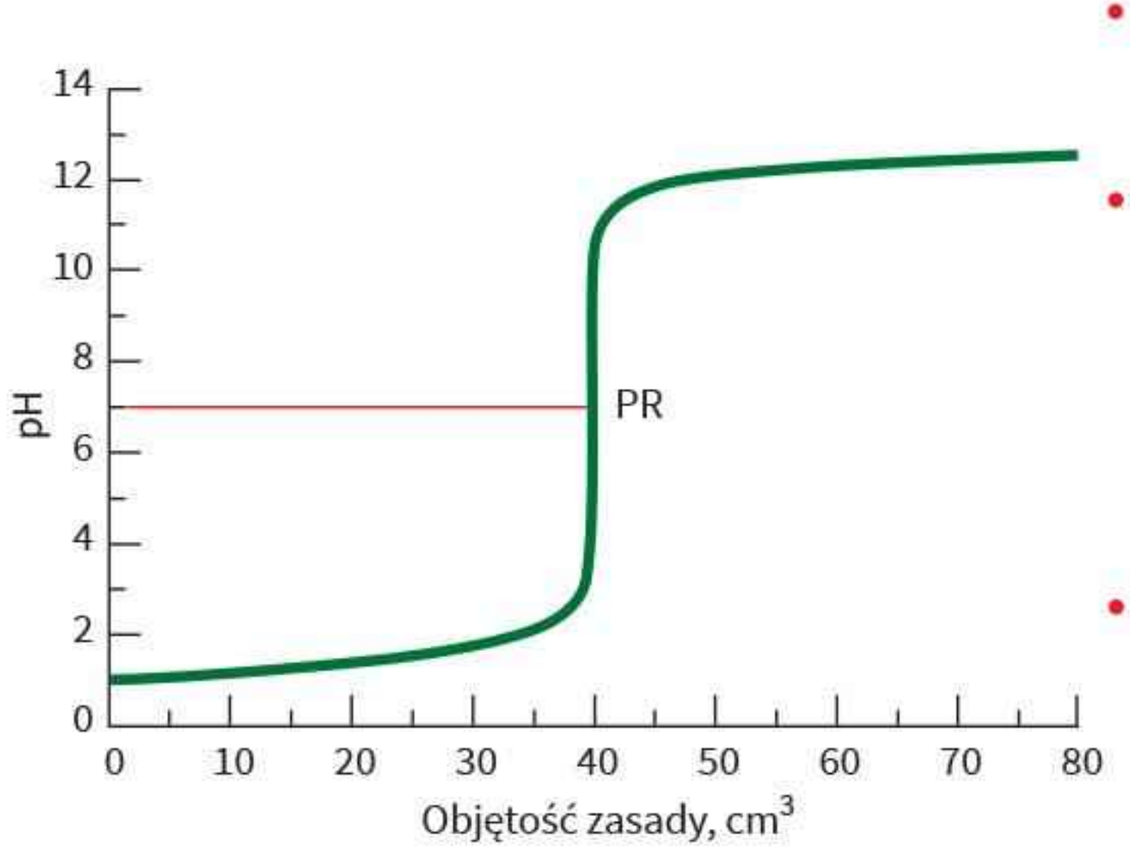
Zmiany pH roztworu podczas miareczkowania kwas–zasada ilustrują **krzywe miareczkowania**. W celu wyznaczenia takiej krzywej mierzy się za pomocą pehametru wartości pH w naczyniu ustawionym pod biuretą podczas dodawania roztworu z biurety. Przykładową zależność pH roztworu od objętości dodanego reagenta ilustruje poniższy wykres. Z takiego wykresu można odczytać kilka informacji o badanym układzie.



- Początkowa wartość pH = 13 wskazuje, że w naczyniu znajdował się roztwór mocnej zasady.
- W punkcie oznaczonym jako PR (punkt równoważnikowy) zrównały się liczby moli jonów OH^- i H^+, czyli nastąpiło całkowite zobojętnienie. Punktowi temu odpowiada wartość pH = 7, która jest charakterystyczna dla roztworów soli mocnych kwasów i mocnych zasad.
- Końcowa wartość pH w przedziale 1–2 świadczy o tym, że z biurety był dodawany mocny kwas.

▲ Krzywa miareczkowania zasady kwasem

Wszystkie powyższe informacje wskazują, że na wykresie przedstawiona została krzywa miareczkowania mocnej zasady mocnym kwasem, czyli tak właśnie wyglądałyby zmiany pH w roztworze podczas przeprowadzonego doświadczenia 35.1, gdyby kwas był dodawany dłużej, jeszcze po odbarwieniu się roztworu.
Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą jest podobna, tylko zaczyna się od niskich wartości pH, a kończy przy wysokich.



▲ Krzywa miareczkowania kwasu zasadą

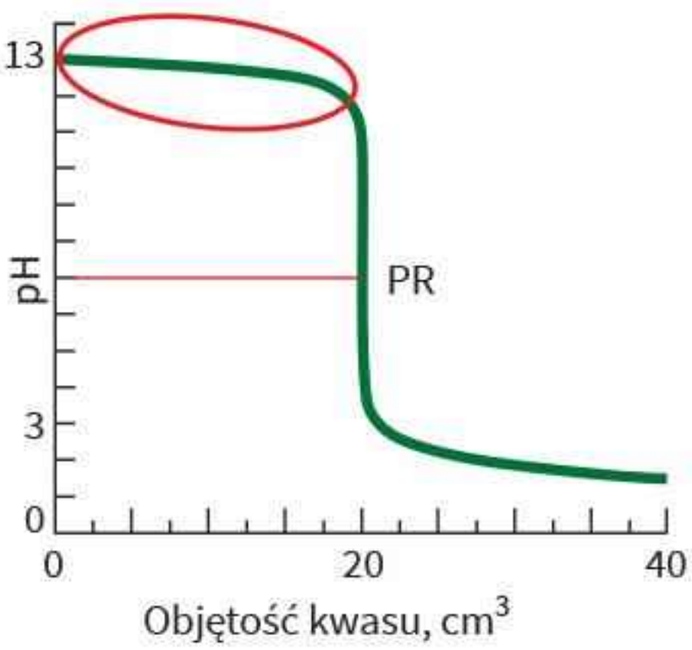
- Początkowa wartość pH = 1 wskazuje, że w naczyniu znajdował się roztwór mocnego kwasu.
- W punkcie oznaczonym jako PR (punkt równoważnikowy) zrównały się liczby moli jonów OH^- i H^+, czyli nastąpiło całkowite zobojętnienie. Punktowi temu odpowiada wartość pH = 7, która jest charakterystyczna dla roztworów soli mocnych kwasów i mocnych zasad.
- Końcowa wartość pH w przedziale 12–13 świadczy o tym, że z biurety była dodawana mocna zasada.

Skok krzywej miareczkowania

Podczas doświadczenia 35.1 można było zaobserwować, że początkowo barwa fenoloftaleiny prawie się nie zmieniała, a później odbarwienie (świadczące o obniżeniu pH roztworu) nastąpiło gwałtownie, po dodaniu jednej lub kilku kropli roztworu kwasu. Te obserwacje są zgodne z przebiegiem krzywej miareczkowania, która początkowo ma niewielkie nachylenie, a dopiero przy pewnej objętości dodanego reagenta pojawia się jej pionowy odcinek, nazywany **skokiem krzywej miareczkowania**.
Taki przebieg krzywych miareczkowania można uzasadnić obliczeniami.

1. Początek krzywej miareczkowania

Do 20 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm^3 dodano 0,5 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Oblicz, jak zmieniło się pH roztworu.

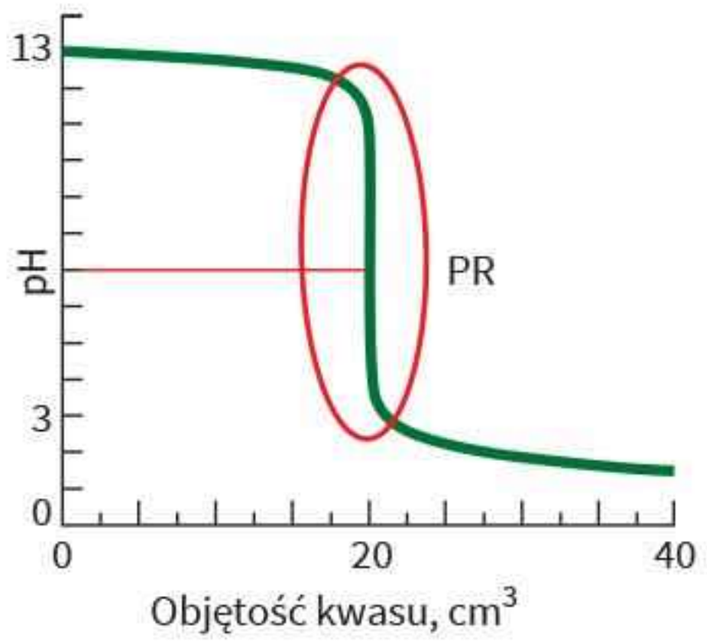


Początkowo $[OH^-] = 0{,}1\ mol/dm^3$, czyli $pOH_1 = 1$, a $pH_1 = 13$.
Po dodaniu kwasu zaszła reakcja: $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$
Liczby moli przed reakcją:
$n_{OH^-} = 0{,}1 \cdot 0{,}02\ mol = 0{,}002\ mol$
$n_{H^+} = 0{,}1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}\ mol = 5 \cdot 10^{-5}\ mol$
Po reakcji pozostał nadmiar jonów OH^- w ilości $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ mol. Objętość roztworu wynosiła: $V = 20{,}5\ cm^3 = 0{,}0205\ dm^3$, więc: $[OH^-] = 9{,}51 \cdot 10^{-2}\ mol/dm^3$.

Wobec tego: $pOH_2 = 1{,}02$ i $pH_2 = 12{,}98 \approx 13$, czyli dodanie takiej ilości kwasu praktycznie nie zmieniło pH roztworu.

2. Skok krzywej miareczkowania

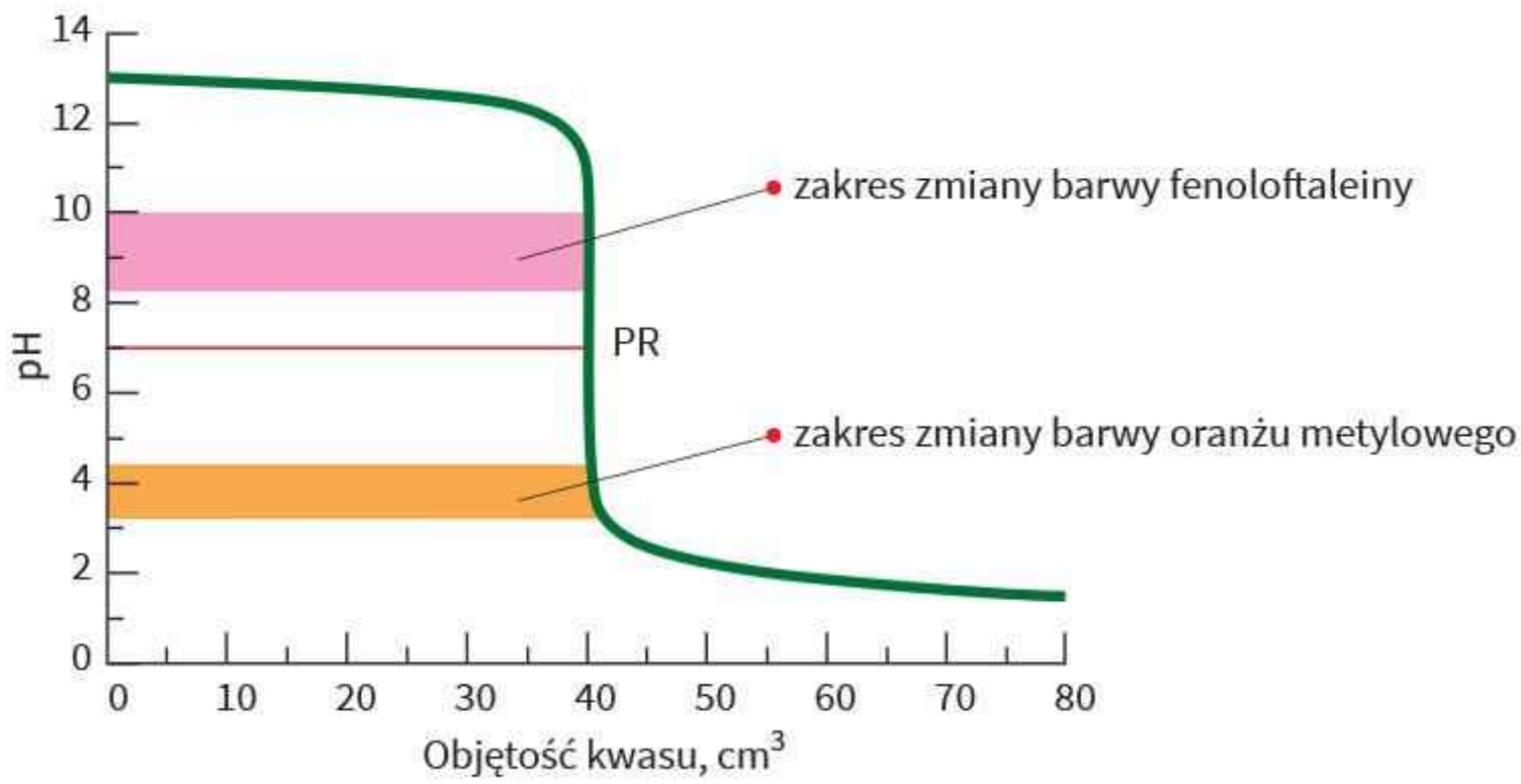
Do 40 cm^3 roztworu NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3 dodano 0,5 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Oblicz, jak zmieniło się pH roztworu.



Początkowo roztwór był obojętny, czyli $pH_1 = 7$
Liczba moli dodanego kwasu: $n_{H^+} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol
Objętość roztworu: $V = 40{,}5\ cm^3 = 0{,}0405\ dm^3$
Wobec tego: $[H^+] = 1{,}23 \cdot 10^{-3}\ mol/dm^3$ i $pH_2 = 2{,}9$.
Dodanie takiej samej ilości kwasu do obojętnego roztworu spowodowało zmianę pH o 4,1.

Dobór wskaźnika w miareczkowaniu kwas–zasada

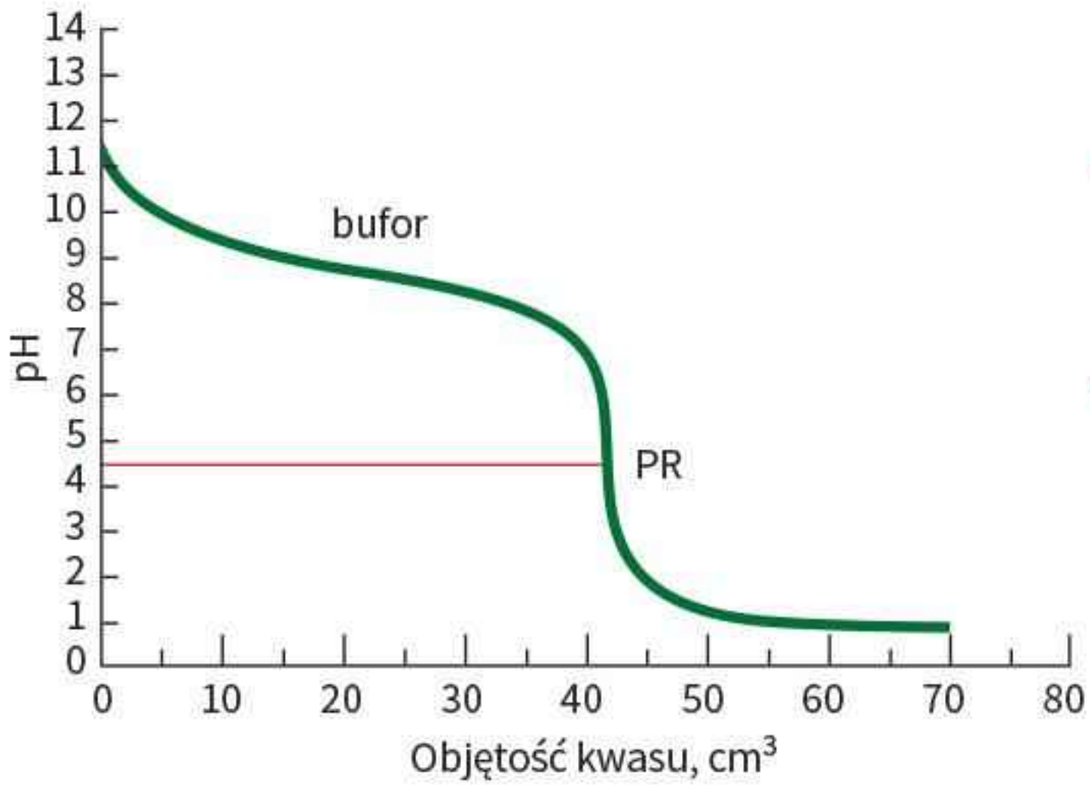
W poprawnie wykonanym miareczkowaniu punkt końcowy (PK) powinien być bardzo blisko punktu równoważnikowego (PR) lub nawet się z nim pokrywać. Odległość tych dwóch punktów zależy m.in. od doboru wskaźnika. Za pomocą przedstawionej krzywej miareczkowania można sprawdzić, czy fenoloftaleina użyta w doświadczeniu była właściwie dobranym wskaźnikiem. Odbarwienie fenoloftaleiny następuje w przedziale pH między 8,2 a 10,0 (patrz rozdział 30.), który na wykresie przypada w obszarze skoku krzywej miareczkowania. Oznacza to, że praktycznie taka sama objętość dodanego kwasu odpowiada PK i PR, mimo że wartości pH w tych punktach nieco się różnią. Gorszym wskaźnikiem byłby oranż metylowy, gdyż jego pH zmiany barwy (3,2–4,4) przypada na ten odcinek krzywej miareczkowania, w którym kończy się skok, a zaczyna zagięcie. W takiej sytuacji ilość kwasu dodanego do punku końcowego mogłaby trochę przekraczać ilość stechiometryczną, czyli potrzebną do osiągnięcia punktu równoważnikowego.



▲ Punkt końcowy miareczkowania zależy od doboru wskaźnika

Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

Jeżeli metodą miareczkowania oznacza się stężenie słabej zasady (np. NH_3) i użyje się do tego, tak jak poprzednio, mocnego kwasu, np. HCl, to pH roztworu zmienia się trochę inaczej, co ilustruje poniższy wykres. Analiza tej krzywej miareczkowania pozwala na wyciągnięcie kilku wniosków.



▲ Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

- Wartość pH początkowego roztworu wynosi ok. 11, co wynika z niecałkowitej dysocjacji słabej zasady.
- Punkt równoważnikowy odpowiada wartości pH w przedziale 4–5, co można uzasadnić hydrolizą powstałej soli (NH_4Cl).
- Skok krzywej nie jest tak gwałtowny jak w przypadku mocnej zasady – przed PR zmiany pH są „łagodniejsze", czego przyczyną są buforowe właściwości roztworu zawierającego mieszaninę amoniaku i chlorku amonu.

Bufory pH

W wyniku reakcji amoniaku z kwasem solnym, która zachodzi podczas opisanego wyżej miareczkowania, powstają jony amonowe. Taki jon jako kwas ulega dysocjacji, którą można opisać uproszczonym równaniem:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

Równowadze tej odpowiada stała dysocjacji kwasowej:

$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$$

Stała dysocjacji zasadowej amoniaku $K_b = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$, więc K_a jonu amonowego wynosi: $K_w / K_b = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$.

Po dodaniu takiej ilości HCl, że połowa amoniaku przereaguje i utworzy jony NH_4^+, stężenia kwasu i zasady Brønsteda w roztworze będą równe: $[NH_3] = [NH_4^+]$.

Aby obliczyć pH takiego roztworu, należy przekształcić wzór na K_a:

$$[H^+] = K_a \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$pH = -\log K_a - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = -\log K_a - \log 1 = -\log(6{,}3 \cdot 10^{-10}) = 9{,}2$$

pH buforu

$$\mathbf{pH = -\log K_a - \log\frac{c_a}{c_b} = pK_a - \log\frac{c_a}{c_b}}$$

Jest to przykład roztworu buforowego, który charakteryzuje się tym, że jego pH nie zależy od stężenia. We wzorze na pH buforu występuje stosunek stężeń kwasu i zasady, który nie ulega zmianie przy rozcieńczaniu tego roztworu. Stężenie kwasu i zasady Brønsteda w buforze nie musi być równe, ale nie powinno się znacznie różnić.

Bufory pH to roztwory zawierające sprzężoną parę kwas–zasada Brønsteda o podobnych stężeniach.

Najważniejszą cechą buforów pH jest ich zdolność do stabilizowania odczynu roztworu. Dodatek mocnego kwasu do buforu amonowego powoduje, że wzrasta stężenie jonów amonowych i maleje stężenie amoniaku, ale wartość pH zmienia się nieznacznie, co można poprzeć odpowiednimi obliczeniami.

PRZYKŁAD 35.1.

Porównaj zmianę pH, jaka następuje po dodaniu 1 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3 do:

a) 100 cm^3 wody,

b) 100 cm^3 buforu amonowego o stężeniach $[NH_3] = [NH_4^+] = 0{,}1\ mol/dm^3$.

a) $pH_1 = 7 \qquad [H^+]_2 = [H^+]_1 \cdot V_1 / V_2 = 10^{-4} / 0{,}1 = 10^{-3} \qquad pH_2 = -\log 10^{-3} = 3$

Odpowiedź: Wartość pH zmalała o 4.

b) $pH_1 = 9{,}2$ (bo stężenia kwasu i zasady Brønsteda są takie same)

$pH_2 = 9{,}2 - \log \dfrac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 9{,}2 - \log \dfrac{n_{NH_4^+}}{n_{NH_3}}$ (bo jest to ten sam roztwór, więc objętość się skraca)

Początkowe liczby moli zasady i kwasu w buforze wynosiły: $n_{NH_3} = n_{NH_4^+} = 0{,}01$ mol.

Dodana liczba moli jonów H^+: $n_{H^+} = 10^{-4}$ mol.

Zaszła reakcja: $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$, w wyniku której liczba moli NH_3 zmalała, a liczba moli NH_4^+ wzrosła o 10^{-4} mola. Wobec tego:

$$pH_2 = 9{,}2 - \log \frac{n_{NH_4^+} + n_{H^+}}{n_{NH_3} - n_{H^+}} = 9{,}2 - \log \frac{0{,}0101}{0{,}0099} \approx 9{,}2$$

Odpowiedź: Wartość pH buforu praktycznie się nie zmieniła.

Podobnie zachowuje się bufor po dodaniu mocnej zasady, czyli jonów OH^-. W takiej sytuacji wzrasta stężenie zasady Brønsteda, a maleje stężenie kwasu, ale pH buforu zmienia się nieznacznie.

Roztwór zawierający amoniak i chlorek amonu to **bufor zasadowy**, gdyż jego pH ma wartość około 9. Przykładem **buforu kwasowego** może być roztwór kwasu octowego i octanu sodu.

Stała dysocjacji kwasu octowego ma postać: $K_a = \dfrac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$,

jeżeli więc oznaczymy: $[CH_3COOH] = c_a$ oraz $[CH_3COO^-] = c_b$,

otrzymujemy wzór na pH tego buforu: $pH = pK_a - \log \dfrac{c_a}{c_b}$.

Jest on identyczny z wyprowadzonym wyżej wzorem na pH buforu amonowego, tylko wartość pH jest inna, gdyż pK_a kwasu octowego wynosi 4,8. Oznacza to, że bufor octanowy utrzymuje pH w pobliżu tej wartości.

WARTO WIEDZIEĆ

W chemicznej analizie ilościowej ważną rolę odgrywa miareczkowanie kompleksometryczne, za pomocą którego można oznaczać stężenia kationów różnych metali. Wskaźnikiem w takim miareczkowaniu jest barwna substancja, która z jonami metalu tworzy niezbyt trwały kompleks o innej barwie. Titrant silniej wiąże się z kationami metalu niż wskaźnik, więc w punkcie końcowym takiego miareczkowania pojawia się barwa wolnego wskaźnika. Na zdjęciu są pokazane barwy, jakie można zaobserwować podczas kompleksometrycznego oznaczania twardości wody, czyli sumarycznej zawartości jonów wapnia i magnezu. Fioletowa barwa pochodzi od kompleksów kationów metali ze wskaźnikiem, a niebieska barwa od wolnego wskaźnika.



PODSUMOWANIE

- **Miareczkowanie** jest metodą analizy ilościowej, która służy do wyznaczania stężenia substancji w roztworze na podstawie stechiometrii reakcji.
- **Krzywa miareczkowania** kwas–zasada to wykres zależności pH roztworu od objętości dodanego roztworu.
- **Punkt równoważnikowy** (PR) odpowiada takiej objętości dodanego roztworu, przy której następuje zrównanie liczb moli kwasu (lub H_3O^+) i zasady (lub OH^-).
- **Punkt końcow**y (PK) odpowiada objętości roztworu dodanego do chwili zakończenia miareczkowania. Powinien się on pokrywać z PR lub być możliwie blisko PR. Położenie PK zależy m.in. od doboru wskaźnika.
- **Bufor pH** to roztwór zawierający sprzężoną parę kwas–zasada Brønsteda w podobnych ilościach. Dodatek mocnego kwasu lub mocnej zasady do roztworu buforowego nieznacznie zmienia jego pH.

PYTANIA I ZADANIA

1. Próbkę NaOH o masie m_x rozpuszczono w wodzie i otrzymano 100 cm^3 roztworu o stężeniu c_x. Pobrano 20 cm^3 tego roztworu i miareczkowano za pomocą roztworu HCl o stężeniu 0,16 mol/dm^3 wobec fenoloftaleiny. Odbarwienie roztworu nastąpiło po dodaniu 28,0 cm^3 roztworu HCl. Oblicz stężenie roztworu NaOH (c_x) i masę próbki – m_x.
2. 30 cm^3 roztworu NH_3 o stężeniu 0,2 mol/dm^3 miareczkowano roztworem HCl o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Oblicz pH roztworu w punkcie równoważnikowym.
3. Próbkę węglanu sodu (Na_2CO_3) o masie 1,06 g rozpuszczono w wodzie i otrzymano 50 cm^3 roztworu. Odmierzono 10 cm^3 tego roztworu i miareczkowano roztworem HCl wobec oranżu metylowego. Oblicz, jakie było stężenie roztworu HCl, jeżeli zmiana barwy oranżu nastąpiła po dodaniu 32,0 cm^3 roztworu tego kwasu.



36. Równowagi w roztworach substancji trudno rozpuszczalnych

- Rozpuszczalność molowa
- Iloczyn rozpuszczalności
- Obliczanie stężeń jonów nad osadem
- Rozpuszczalność w roztworze zawierającym wspólny jon z osadem
- Warunek strącania osadu

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o rozpuszczalności, stężeniu molowym i równowadze dynamicznej.

Rozpuszczalność molowa

Na podstawie danych zamieszczanych w tabeli rozpuszczalności można podzielić związki jonowe na dwie grupy: jedną stanowią substancje rozpuszczalne w wodzie, a drugą te, które są określane jako trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne. Dokładniejsza analiza tych danych może prowadzić do wniosku, że im większe są ładunki jonów, tym gorsza rozpuszczalność. Na przykład jednododatnie kationy sodu, potasu i amonu tworzą sole rozpuszczalne, podobnie jak jednoujemne jony azotanowe(V). Natomiast większość związków dwu- i trójdodatnich kationów z dwu- i trójujemnymi anionami to substancje trudno rozpuszczalne. Wynika to z faktu występowania w ich sieciach krystalicznych silniejszych wiązań jonowych niż te, które są tworzone przez jony o mniejszym ładunku.

▼ Tabela rozpuszczalności soli w wodzie w 25 °C

Jony	Cl^-	NO_3^-	S^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
Na^+	R	R	R	R	R
K^+	R	R	R	R	R
NH_4^+	R	R	R	R	R
Mg^{2+}	R	R	R	N	N
Ca^{2+}	R	R	N	N	N
Zn^{2+}	R	R	N	N	N
Al^{3+}	R	R	–	–	N
Cr^{3+}	R	R	–	–	N
Fe^{3+}	R	R	N	–	N

R substancja rozpuszczalna

N substancja nierozpuszczalna

– substancja rozkładająca się w wodzie

Próby rozpuszczania w wodzie trudno rozpuszczalnej substancji mogą się wydawać całkowicie nieskuteczne, bo mimo mieszania lub wytrząsania na dnie naczynia cały czas pozostaje osad. Jednak w rzeczywistości proces rozpuszczania zachodzi (chociaż w niewielkim stopniu), czyli substancja ulega rozpadowi na jony, które przechodzą do roztworu.

Sposób ilościowego wyrażania rozpuszczalności jest różny dla tych dwóch grup substancji. Rozpuszczalność – wyrażaną jako masa substancji przypadająca na 100 g rozpuszczalnika w nasyconym roztworze – stosuje się w odniesieniu do substancji określanych jako **rozpuszczalne**.

Jeżeli substancja rozpuszcza się słabo lub bardzo słabo, zwykle podaje się jej **rozpuszczalność molową, czyli stężenie molowe roztworu nasyconego** w danej temperaturze. Wielkość ta jest oznaczana **symbolem *S*** (z ang. *solubility* – rozpuszczalność).

Podczas rozpuszczania w wodzie substancje jonowe dysocjują i jeżeli jest znana ich rozpuszczalność molowa, można obliczyć stężenia molowe lub masy jonów w roztworze.

PRZYKŁAD 36.1.

Rozpuszczalność molowa siarczanu(VI) baru w temperaturze 25 °C wynosi 10^{-5} mol/dm^3. **Oblicz, ile mg jonów Ba^{2+} znajduje się w 200 cm^3 nasyconego roztworu tej soli.**

Ponieważ w 1 molu $BaSO_4$ znajduje się 1 mol jonów Ba^{2+}, stężenie molowe tych jonów w nasyconym roztworze jest równe rozpuszczalności soli: $[Ba^{2+}] = S = 10^{-5}$ mol/dm^3.

Ze wzoru na stężenie molowe obliczamy liczbę moli jonów Ba^{2+} w 200 cm^3 nasyconego roztworu:

$$n = c_m \cdot V = 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3 \cdot 0{,}2\ \text{dm}^3 = 2 \cdot 10^{-6}\ \text{mol}$$

Masa molowa baru $M_{Ba} = 137$ g/mol, więc masa jonów Ba^{2+} wynosi:

$$m = 137\ \text{g/mol} \cdot 2 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} = 274 \cdot 10^{-6}\ \text{g} = 0{,}274\ \text{mg}$$

Odpowiedź: W nasyconym roztworze soli znajduje się 0,274 mg jonów Ba^{2+}.

Nie zawsze stężenie jonów w roztworze jest równe rozpuszczalności molowej, bo mol substancji może zawierać więcej niż jeden mol jonów danego rodzaju.

Na przykład:

- 1 mol fosforanu(V) wapnia ($Ca_3(PO_4)_2$) zawiera 3 mole jonów Ca^{2+} i 2 mole jonów PO_4^{3-}, czyli:

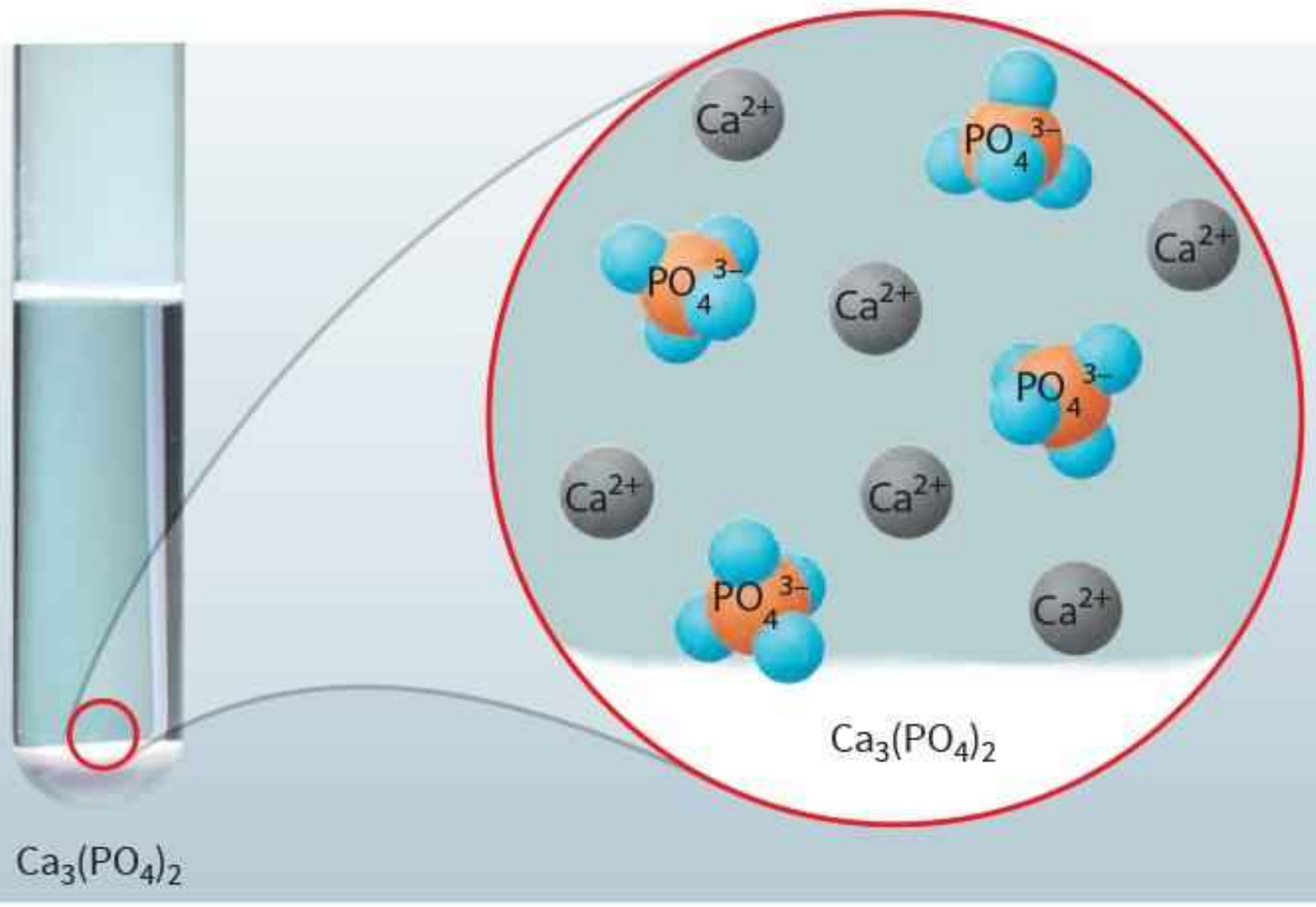
$$[Ca^{2+}] = 3 \cdot S$$
$$[PO_4^{3-}] = 2 \cdot S$$

- 1 mol siarczku arsenu(III) (As_2S_3) zawiera 2 mole kationów arsenu i 3 mole anionów siarczkowych, czyli:

$$[As^{3+}] = 2 \cdot S$$
$$[S^{2-}] = 3 \cdot S$$

Skład roztworu nasyconego

Stężenia jonów w nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnej substancji zależą od jej rozpuszczalności molowej oraz stechiometrii.



PRZYKŁAD 36.2.

Oblicz pH roztworu wodorotlenku magnezu nasyconego w temperaturze 25 °C, jeżeli jego rozpuszczalność molowa w tej temperaturze $S = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3.

1 mol $Mg(OH)_2$ zawiera 2 mole jonów OH^-, więc stężenie tych jonów w nasyconym roztworze:

$[OH^-] = 2 \cdot S = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3

$pOH = -\log[OH^-] = -\log(2{,}24 \cdot 10^{-4}) = 3{,}65$, stąd: $pH = 14 - pOH = 10{,}4$

Odpowiedź: pH roztworu wodorotlenku magnezu wynosi 10,35.

Iloczyn rozpuszczalności

Rozpuszczalność molowa jest wielkością użyteczną, ale w większości tablic chemicznych nie ma jej bezpośrednich wartości. Można je natomiast obliczyć: wystarczy skorzystać z podawanych w tablicach wartości tzw. iloczynu rozpuszczalności, który charakteryzuje równowagę dynamiczną, jaka ustala się między osadem a roztworem. Na przykład trudno rozpuszczalny węglan wapnia ulega w wodzie dysocjacji zgodnie z równaniem:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

W stanie równowagi z jednakową szybkością zachodzą procesy dysocjacji i łączenia się jonów w stałą sól, więc stężenie jonów nie ulega zmianie, zatem iloczyn tych stężeń ma wartość stałą. Jest on nazywany **iloczynem rozpuszczalności** i oznaczany **symbolem** K_S lub I_r. Iloczyn rozpuszczalności węglanu wapnia opisuje wyrażenie:

$$K_{S\,CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

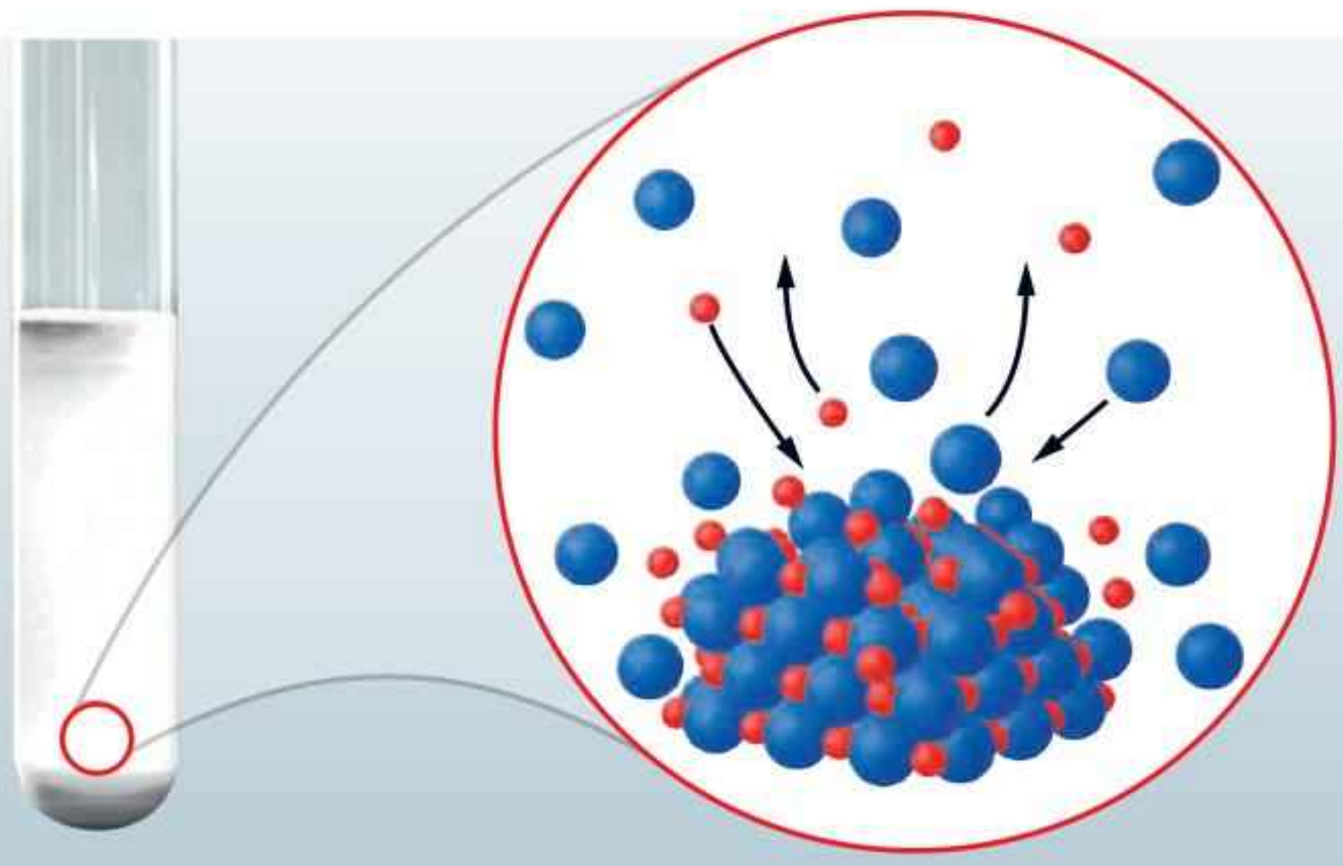
Iloczyn rozpuszczalności danej substancji (K_S) to iloczyn stężeń jonów (podniesionych do odpowiednich potęg zgodnie ze stechiometrią substancji), które powstają podczas jej dysocjacji w roztworze pozostającym w równowadze z osadem.

$$K_{S\,A_xB_y} = [A]^x \cdot [B]^y$$

Iloczyn rozpuszczalności zależy od temperatury i w tablicach zwykle są podawane jego wartości w temperaturze 25 °C.

Równowaga rozpuszczania

Między trudno rozpuszczalną substancją a jej roztworem ustala się równowaga dynamiczna – z taką samą szybkością zachodzą procesy rozpuszczania oraz strącania osadu.



Obecność jonów w roztworze nad osadem trudno rozpuszczalnej substancji można sprawdzić doświadczalnie.







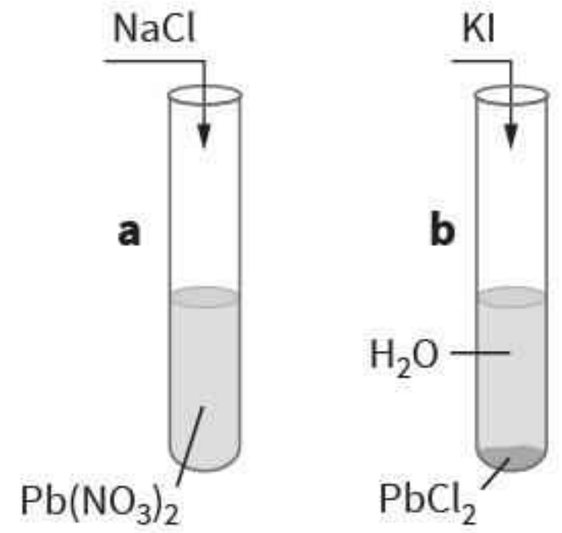




DOŚWIADCZENIE 36.1. Badanie obecności jonów w roztworze nad osadem

Przygotowanie:

- dwie probówki;
- lejek z sączkiem;
- bagietka;
- łopatka;
- roztwór $Pb(NO_3)_2$ o stężeniu 0,2 mol/dm^3;
- roztwór NaCl o stężeniu 0,5 mol/dm^3;
- roztwór KI o stężeniu 0,1 mol/dm^3;
- woda destylowana.



Wykonanie: Do probówki wlejcie kilka cm^3 roztworu soli ołowiu i dodajcie podobną objętość roztworu NaCl (a). Strącony osad odsączcie i przemyjcie na sączku wodą destylowaną. Następnie przenieście łopatką osad z sączka do drugiej probówki, dodajcie kilka cm^3 wody destylowanej. Po wymieszaniu zawartości probówki bagietką poczekajcie chwilę, żeby osad opadł na dno, i dodawajcie kroplami roztwór KI (b).



Obserwacje: Po zmieszaniu roztworów soli ołowiu i NaCl strącił się biały osad (1). Po dodaniu jodku potasu do roztworu nad białym osadem strącił się żółty osad (2).

Wnioski: Chlorek ołowiu(II) jest trudno rozpuszczalny i strącił się w postaci białego osadu. W roztworze nad tym osadem znajdowały się jony Pb^{2+}, które przereagowały z jonami jodkowymi i strącił się żółty osad jodku ołowiu(II). Rozpuszczalność chlorku ołowiu(II) jest większa niż rozpuszczalność jodku ołowiu(II).

Reakcje, które zaszły w przeprowadzonym doświadczeniu, można opisać równaniami:

$$Pb^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2$$
$$Pb^{2+} + 2\,I^- \rightleftharpoons PbI_2$$

Wniosek dotyczący różnej rozpuszczalności chlorku i jodku ołowiu(II) potwierdzają wartości iloczynów rozpuszczalności tych soli, które wynoszą:

$$K_{S\,PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-5} \quad \text{i} \quad K_{S\,PbI_2} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 9{,}8 \cdot 10^{-9}$$

Większa wartość K_S dla $PbCl_2$ oznacza, że w roztworze nad osadem tej soli stężenie jonów ołowiu jest większe niż w roztworze nad osadem PbI_2.

Iloczyn rozpuszczalności wielu substancji przyjmuje bardzo małe wartości, więc w tablicach chemicznych są one często przedstawiane jako $pK_S = -\log K_S$.

Obliczanie stężeń jonów nad osadem

Wzór wiążący rozpuszczalność molową z iloczynem rozpuszczalności zależy od stechiometrii związku chemicznego, którego te wielkości dotyczą. Związki o najprostszej stechiometrii, takie jak AgCl, ulegają dysocjacji zgodnie z równaniem:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

Iloczyn rozpuszczalności: $K_S = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$, a ponieważ $[Ag^+] = S$ i $[Cl^-] = S$, ostatecznie $K_S = S^2$ i $S = \sqrt{K_S}$. Takie samo wyrażenie wiążące K_S i S otrzymuje się np. dla $CaCO_3$ lub dla $AlPO_4$.

Dla chlorku lub jodku ołowiu(II) zależność między K_S i S jest inna, ponieważ stężenia anionów w roztworach tych soli są dwa razy większe niż rozpuszczalność molowa. Dysocjacja chlorku ołowiu(II) zachodzi zgodnie z równaniem:

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\ Cl^-$$

więc iloczyn rozpuszczalności opisuje wzór: $K_{S\ PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$, a stężenia jonów wynoszą: $[Pb^{2+}] = S$, $[Cl^-] = 2 \cdot S$ i stąd otrzymuje się:

$$K_{S\ PbCl_2} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \text{ oraz } S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

Dla związków o bardziej złożonej stechiometrii te wzory są jeszcze inne, ale wyprowadza się je zawsze w taki sam sposób, tzn. po kolei zapisuje się:

- równanie dysocjacji,
- wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności,
- zależność stężenia kationów i anionów od rozpuszczalności S.

Po podstawieniu tych wyrażeń w miejscu stężeń jonów we wzorze na K_s otrzymuje się zależność wiążącą K_S i S. Na przykładzie związku o ogólnym wzorze A_xB_y wygląda to następująco (dla uproszczenia zapisu pomija się ładunki jonów):

$$A_xB_y \rightleftharpoons xA + yB$$

$$K_S = [A]^x \cdot [B]^y$$
$$[A] = x \cdot S,\ [B] = y \cdot S$$
$$K_S = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

Substancja	Wzór	Iloczyn rozpuszczalności	Zależność między K_S i S
chromian(VI) srebra(I)	Ag_2CrO_4	$K_S = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$	$K_S = 2^2 \cdot 1^1 \cdot S^3 = 4 \cdot S^3$
wodorotlenek chromu(III)	$Cr(OH)_3$	$K_S = [Cr^{3+}] \cdot [OH^-]^3$	$K_S = 1^1 \cdot 3^3 \cdot S^4 = 27 \cdot S^4$
siarczek arsenu(III)	As_2S_3	$K_S = [As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$	$K_S = 2^2 \cdot 3^3 \cdot S^5 = 108 \cdot S^5$
fosforan(V) wapnia	$Ca_3(PO_4)_2$	$K_S = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$	$K_S = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^5 = 108 \cdot S^5$

PRZYKŁAD 36.3.

Oblicz stężenia jonów jodkowych pozostających w równowadze z osadem dla:
a) jodku srebra(I), którego $K_S = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$;
b) jodku ołowiu(II), którego $K_S = 9{,}8 \cdot 10^{-9}$.

a) $AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

$K_S = [Ag^+] \cdot [I^-]$

$[Ag^+] = S$ i $[I^-] = S$, więc: $K_S = S^2$

stąd: $S = \sqrt{K_S} = 9{,}2 \cdot 10^{-9}$ mol/dm^3

$[I^-] = S = 9{,}2 \cdot 10^{-9}$ mol/dm^3

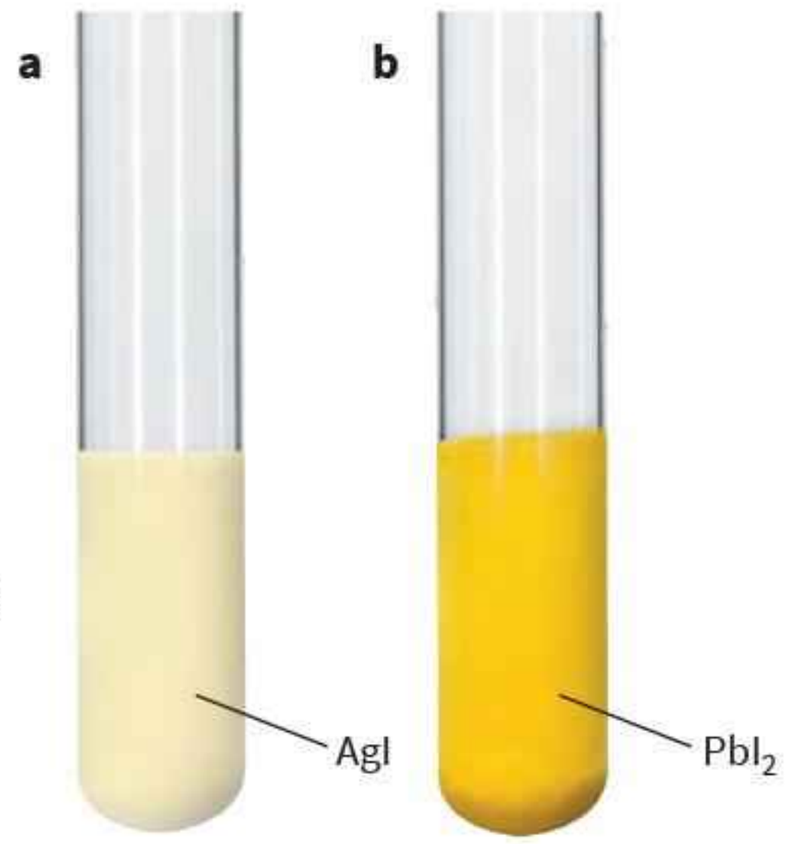
b) $PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,I^-$

$K_S = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$

$[Pb^{2+}] = S$, $[I^-] = 2 \cdot S$, więc: $K_S = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$

stąd: $S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1{,}35 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3

$[I^-] = 2 \cdot S = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3



Rozpuszczalność w roztworze zawierającym wspólny jon z osadem

Prowadzone do tej pory obliczenia dotyczyły sytuacji, w których trudno rozpuszczalny związek znajdował się w kontakcie z wodą zawierającą tylko jony pochodzące z jego dysocjacji. W praktyce jednak spotyka się układy, w których roztwór nad osadem zawiera dodatkowo inną rozpuszczalną substancję. Jeżeli ta substancja i osad mają wspólny jon, rozpuszczalność osadu znacznie się zmienia. Można to pokazać na przykładzie chlorku srebra(I), który został wprowadzony do wody oraz do roztworu NaCl.

PRZYKŁAD 36.4.

Iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-10}$.
Oblicz rozpuszczalność tej soli:
a) w wodzie,
b) w roztworze NaCl o stężeniu 0,01 mol/dm^3.

Zapisujemy równanie: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

Iloczyn rozpuszczalności: $K_S = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$

a) $[Ag^+] = S$, $[Cl^-] = S$, $K_S = S^2$,

$S = \sqrt{K_S} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3

b) $[Ag^+] = S$, $[Cl^-] = c_{NaCl} = 0{,}01$ mol/dm^3, czyli $K_S = S \cdot c_{NaCl}$

$S = K_S / 0{,}01 = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ mol/dm^3



W punkcie b) przedstawionego wyżej rozwiązania zostało pominięte stężenie jonów chlorkowych pochodzących z dysocjacji AgCl, gdyż jest ono bardzo małe w porównaniu ze stężeniem tych jonów pochodzących z NaCl.
Porównanie otrzymanych wartości pokazuje, że obecność wspólnego jonu w roztworze pogarsza rozpuszczalność osadu.

Warunek strącania osadu

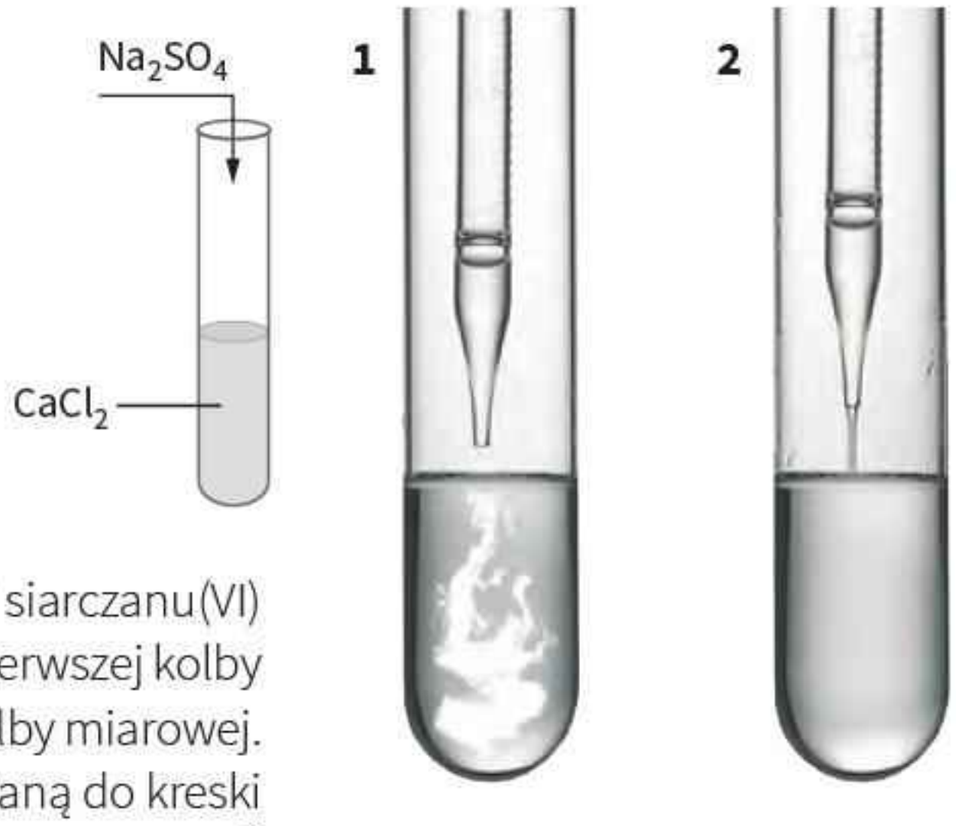
Skoro nawet substancje określane jako nierozpuszczalne w pewnym stopniu rozpuszczają się w wodzie, warto sprawdzić, czy mieszanie bardzo rozcieńczonych roztworów spowoduje strącenie osadu, który pojawia się przy większym stężeniu.

$CaCl_2$

DOŚWIADCZENIE 36.2. Warunek strącania osadu

Przygotowanie:

- dwie kolby miarowe o poj. 100 cm^3;
- dwie pipety o poj. 1 cm^3;
- dwie probówki;
- plastikowe zakraplacze;
- roztwór $CaCl_2$ o stężeniu 0,1 mol/dm^3;
- roztwór Na_2SO_4 o stężeniu 0,1 mol/dm^3;
- woda destylowana.



Wykonanie: Do pierwszej probówki wprowadźcie po 1 cm^3 roztworów chlorku wapnia i siarczanu(VI) sodu (1). Odmierzcie 1 cm^3 roztworu $CaCl_2$ do pierwszej kolby miarowej i 1 cm^3 roztworu Na_2SO_4 do drugiej kolby miarowej. Zawartość obu kolb dopełnijcie wodą destylowaną do kreski i wymieszajcie. Do drugiej probówki wprowadźcie po ok. 1 cm^3 roztworów z obu kolb miarowych i wymieszajcie (2).

Obserwacje: W pierwszej probówce strącił się biały osad, a w drugiej probówce powstał klarowny roztwór.

Wnioski: Osad siarczanu(VI) wapnia strącił się, gdy stężenia jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} były odpowiednio duże. Gdy stężenia tych jonów znacznie zmalały, osad nie powstał.

W przeprowadzonym doświadczeniu zmieszanie roztworów $CaCl_2$ i Na_2SO_4 o stężeniach 0,1 mol/dm^3 spowodowało strącenie się osadu $CaSO_4$, a gdy użyto 100-krotnie rozcieńczonych roztworów, osad się nie strącił. Taki wynik można przewidzieć na podstawie obliczeń. W celu ich dokonania należy porównać iloczyn stężeń jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} w danym roztworze z wartością iloczynu rozpuszczalności (K_S) dla $CaSO_4$.

Jeżeli iloczyn stężeń jonów przekracza wartość K_S, osad się strąci, a jeżeli nie przekracza, roztwór pozostanie klarowny.

PRZYKŁAD 36.5.

Iloczyn rozpuszczalności $CaSO_4$ wynosi $4{,}9 \cdot 10^{-5}$. **Czy osad tej soli strąci się po zmieszaniu jednakowych objętości roztworów $CaCl_2$ i Na_2SO_4 o stężeniach:**
a) 0,1 mol/dm^3,
b) (0,1 / 100) $mol/dm^3 = 10^{-3}$ mol/dm^3?

Oznaczamy iloczyn stężeń jonów w danym roztworze symbolem Q.

a) Zmieszano takie same objętości roztworów $CaCl_2$ i Na_2SO_4, więc ich stężenia zmalały dwukrotnie ($c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, a $V_2 = 2 \cdot V_1$, czyli $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot 2 \cdot V_1$, więc: $c_2 = c_1 / 2$), stąd: $[Ca^{2+}] = 0{,}05$ mol/dm^3 i $[SO_4^{2-}] = 0{,}05$ mol/dm^3.

$Q_1 = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0{,}05 \cdot 0{,}05 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$

$Q_1 > K_S$ i dlatego osad się strącił.

b) Tak jak poprzednio obliczamy zmianę stężeń jonów po zmieszaniu roztworów i otrzymujemy:

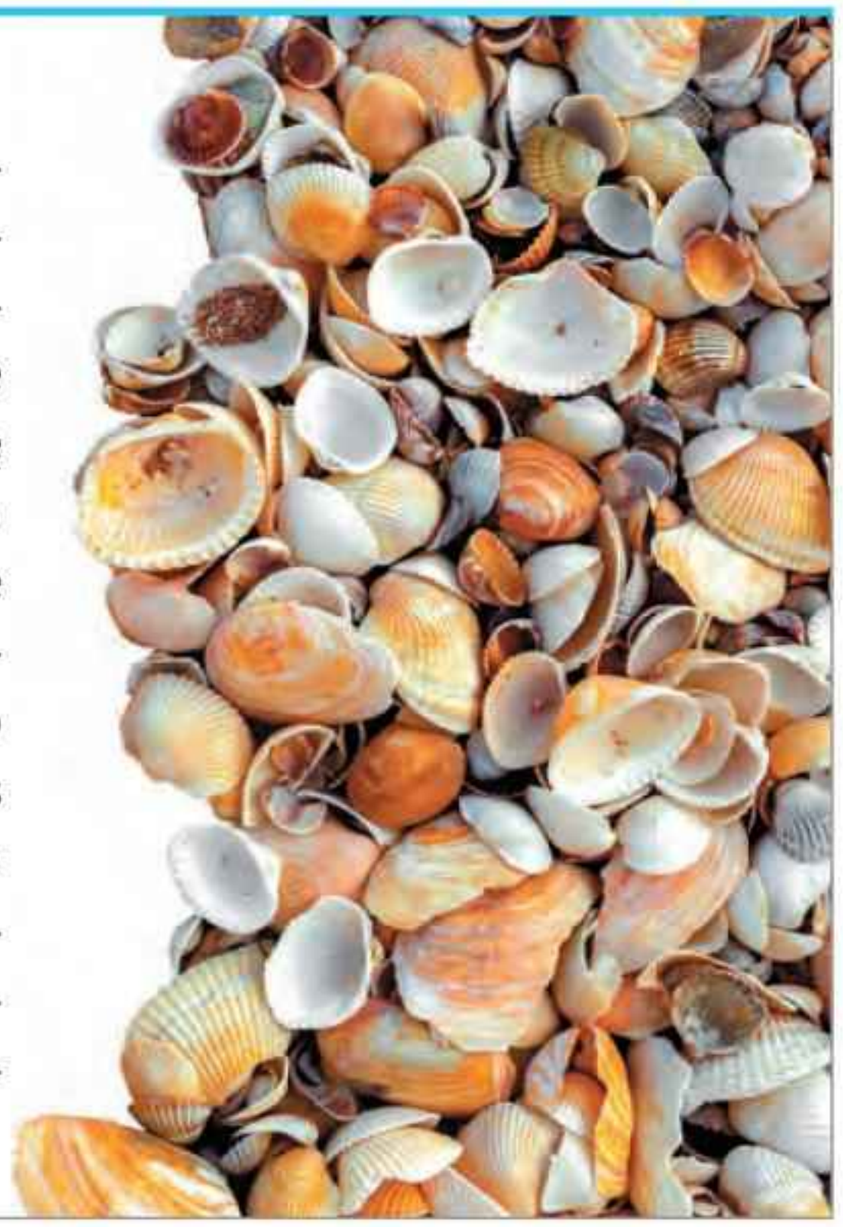
$[Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\ mol/dm^3$ i $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4}\ mol/dm^3$

$Q_2 = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$

$Q_2 < K_S$ i dlatego osad nie powstał.

WARTO WIEDZIEĆ

W wielu miejscach na świecie woda jest zanieczyszczona metalami ciężkimi pochodzenia przemysłowego. Nie wszystkie kraje, których ten problem dotyczy, mogą sobie pozwolić na kosztowne instalacje do oczyszczania wody. Dlatego często stosuje się najtańszy i powszechnie dostępny sposób wiązania kationów metali ciężkich w trudno rozpuszczalne węglany – za pomocą sproszkowanych muszli. Głównym ich składnikiem jest węglan wapnia, którego iloczyn rozpuszczalności wynosi $3 \cdot 10^{-9}$, podczas gdy na przykład iloczyn rozpuszczalności węglanu ołowiu(II) jest równy $7{,}4 \cdot 10^{-14}$. Oznacza to, że niewielkie stężenie jonów CO_3^{2-} znajdujących się w roztworze w równowadze ze stałym $CaCO_3$ jest wystarczające do strącenia $PbCO_3$.



PODSUMOWANIE

- **Rozpuszczalność molowa (*S*)** to stężenie molowe roztworu nasyconego w danej temperaturze.
- **Iloczyn rozpuszczalności (K_S)** związku chemicznego to iloczyn stężeń jonów (podniesionych do odpowiednich potęg zgodnie ze stechiometrią związku), które powstają podczas jego dysocjacji w roztworze pozostającym w równowadze z osadem.
- Jeżeli **iloczyn stężeń jonów** tworzących trudno rozpuszczalny związek przekracza wartość K_S, osad się strąci, a jeżeli nie przekracza, roztwór pozostanie klarowny.

PYTANIA I ZADANIA

1. Iloczyn rozpuszczalności chromianu(VI) srebra(I) (Ag_2CrO_4) wynosi $1{,}1 \cdot 10^{-12}$, a fosforanu(V) srebra(I) (Ag_3PO_4) – $8{,}9 \cdot 10^{-17}$. Oblicz, która z tych soli ma większą rozpuszczalność molową.
2. Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku niklu(II) wynosi $5{,}5 \cdot 10^{-16}$. Oblicz, jaka jest rozpuszczalność tego wodorotlenku w roztworze o pH = 12.
3. Oblicz, ile razy mniejsza jest rozpuszczalność siarczanu(VI) ołowiu(II) w roztworze K_2SO_4 o stężeniu $10^{-2}\ mol/dm^3$ niż w wodzie.

Dysocjacja elektrolityczna

to rozpad związków chemicznych na jony.

Elektrolity

to substancje, które w roztworze lub po stopieniu przewodzą prąd elektryczny.

Elektrolity

mocne

Są całkowicie (lub prawie całkowicie) zdysocjowane, np. HCl, $NaOH$, $NaCl$, HNO_3, H_2SO_4

słabe

W ich roztworach ustala się **równowaga dynamiczna**, np. H_2S, CH_3COOH, H_2SO_3, H_3PO_4

Kwasy i zasady według teorii Brønsteda i Lowry'ego

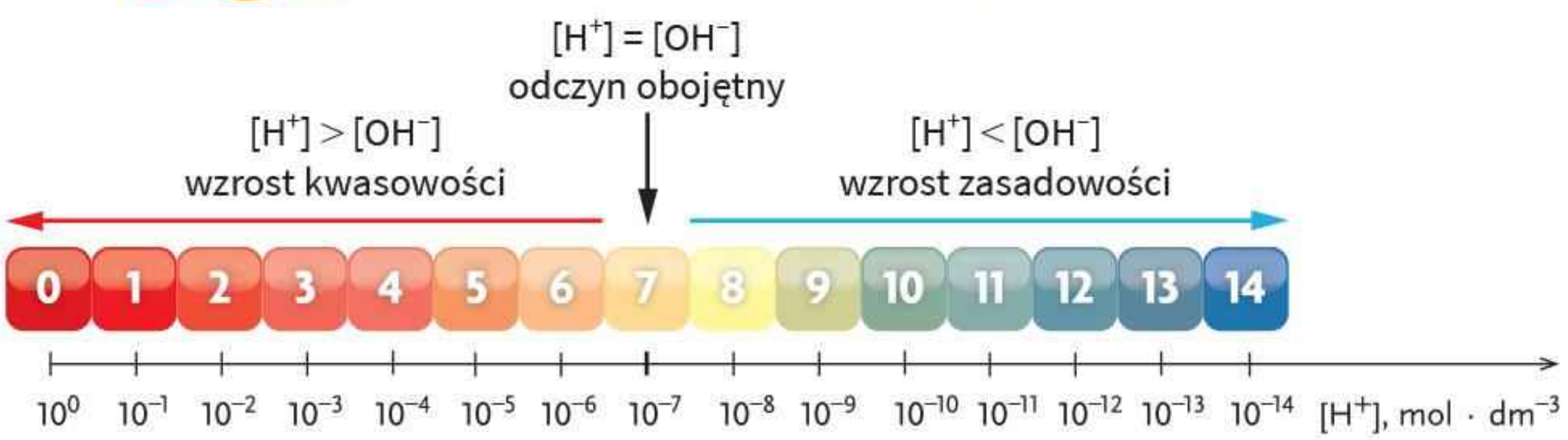
Nazwa	Kwasy	Zasady	Amfiproty
Funkcja	donory protonów	akceptory protonów	donory lub akceptory protonów
Przykłady	HCl, H_3O^+, NH_4^+	OH^-, NH_3, S^{2-}, PO_4^{3-}	H_2O, HCO_3^-, HS^-, HPO_4^{2-}
Sprzężona para kwas–zasada to np. HS^- i S^{2-} lub H_2O i OH^-, lub NH_4^+ i NH_3			
Dla sprzężonej pary kwas–zasada $K_a \cdot K_b = K_w$			

Skala pH

W roztworach kwasów $[H^+] > [OH^-]$, a w roztworach zasad $[H^+] < [OH^-]$. Ilościową miarą odczynu roztworu jest wartość **pH.**

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

Obecność nadmiaru jonów H^+ w roztworach kwasów i jonów OH^- w roztworach zasad powoduje **zmiany barwy odpowiednich wskaźników**.



Stopień dysocjacji

to stosunek liczby moli substancji, które uległy rozpadowi na jony, do całkowitej liczby moli substancji w roztworze.

Stopień dysocjacji kwasu jednoprotonowego:

$$\alpha = \frac{n_{H^+}}{n_a} = \frac{[H^+]}{c_a} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{[H^+]}{c_a} \cdot 100\,\%$$

Stopień dysocjacji zasady jednowodorotlenowej:

$$\alpha = \frac{n_{OH^-}}{n_b} = \frac{[OH^-]}{c_b} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{c_b} \cdot 100\,\%$$

Równowagi w roztworach słabych elektrolitów

Elektrolit	Słaby kwas	Słaba zasada
Równowaga	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
Stała równowagi	$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$	$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]}$
Zależność między K i α	$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$	
Warunki uproszczenia wzorów	$\frac{c}{K} \geqslant 400$ lub $\alpha \leqslant 0{,}05$	
Stężenia jonów H^+ i OH^-	$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a}$ $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$	$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b}$ $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$
Obliczanie α	$K = \alpha^2 \cdot c$ $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$	

Jonowy zapis równań reakcji

polega na tym, że mocne kwasy, mocne zasady i rozpuszczalne sole przedstawia się w postaci jonów, a pozostałe substancje jako cząsteczki niezdysocjowane. W zapisie skróconym jonowym pomija się jony występujące po obu stronach równania reakcji.

ZOBOJĘTNIANIE

Zapis jonowy pełny:

$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + Cl^- + K^+$$

Zapis jonowy skrócony:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

STRĄCANIE OSADU

Zapis jonowy pełny:

$$Ca^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$$

Zapis jonowy skrócony:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\downarrow$$

Kwasy wieloprotonowe dysocjują stopniowo i dlatego mogą tworzyć **wodorosole**, np.
NaH_2PO_4 – diwodorofosforan(V) sodu,
$CaHPO_4$ – wodorofosforan(V) wapnia.

Wodorotlenki metali zawierające dwa lub trzy jony OH^- mogą w reakcji z kwasami tworzyć **hydroksosole**, np.
$Al(OH)_2Cl$ – chlorek dihydroksoglinu (chlorek diwodorotlenek glinu),
$Al(OH)(NO_3)_2$ – azotan(V) hydroksoglinu (azotan(V) wodorotlenek glinu).

Hydroliza soli

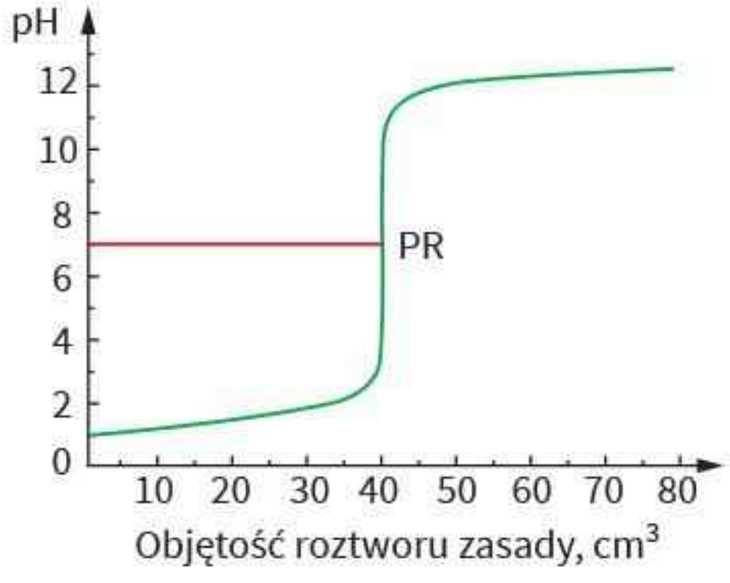
– reakcji tej ulegają sole słabych kwasów lub słabych zasad.

Sól: $Na_2S \longrightarrow 2\,Na^+ + S^{2-}$		Sól: $FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3\,Cl^-$	
hydroliza anionowa		**hydroliza kationowa**	
$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$	odczyn zasadowy	$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$	odczyn kwasowy
Interpretacja wg Brønsteda			
dysocjacja zasadowa		**dysocjacja kwasowa**	
sprzężona para I / sprzężona para II: $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ (zasada kwas kwas zasada)		sprzężona para I / sprzężona para II: $Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe[OH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$ (kwas zasada zasada kwas)	

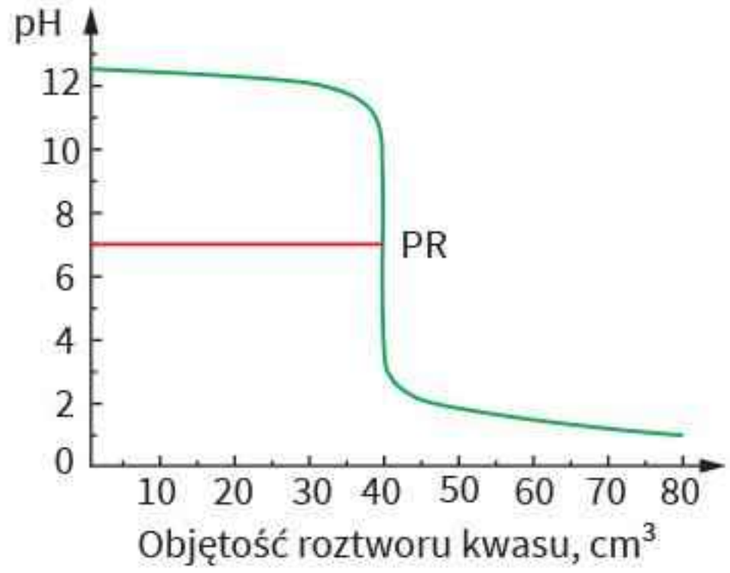
Miareczkowanie kwas–zasada

PR – punkt równoważnikowy

Mocny kwas – mocna zasada



Mocna zasada – mocny kwas



Równowagi w roztworach substancji trudno rozpuszczalnych

Równowaga	$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,Cl^-$
Iloczyn rozpuszczalności	$K_S = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$	$K_S = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$
Zależność między K_S a rozpuszczalnością molową (S)	$K_S = S^2$	$K_S = 4 \cdot S^3$
	Ogólnie dla substancji A_xB_y:	$K_S = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$

1. W dwóch naczyniach (A i B) znajdowało się po 200 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm^3. Uczniowie mieli za zadanie dodać do tych roztworów pewną ilość jakiegoś elektrolitu w stałym stanie skupienia, żeby zwiększyć stężenie zarówno kationów, jak i anionów do 1 mol/dm^3. Jeden z uczniów dodał do roztworu w naczyniu A 4 g NaOH, a drugi do roztworu w naczyniu B 5,85 g NaCl.

   Przeprowadź obliczenia, które pozwolą stwierdzić, czy uczniowie poprawnie wykonali swoje zadanie.

2. **Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.**

1.	W procesie dysocjacji elektrolitycznej uwalniają się jony, które mogą być nośnikami prądu elektrycznego.	**P**	**F**
2.	Dysocjacja substancji jonowej polega na zastąpieniu oddziaływań jon–jon w sieci krystalicznej oddziaływaniami jon–dipol w roztworze.	**P**	**F**
3.	Dysocjacji elektrolitycznej ulegają nie tylko związki jonowe, ale również niektóre substancje kowalencyjne.	**P**	**F**
4.	Elektrolity przewodzą prąd tak samo jak metale, a różnią się od nich tylko rodzajem nośników ładunku.	**P**	**F**

3. **Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.**

   Zgodnie z teorią Brønsteda jon NH_2^- występujący w skroplonym amoniaku jest (kwasem / zasadą). Jon NH_2^- stanowi sprzężoną parę kwas-zasada z (amoniakiem / jonem amonowym). W roztworze wodnym jon amonowy jest (kwasem / zasadą / amfiprotem).

4. Stopień dysocjacji kwasu może być wyrażony jako stosunek stężenia molowego jonów H^+ do całkowitego stężenia molowego kwasu w roztworze: $\alpha = \frac{[H^+]}{c_a}$, ale nie zawsze ta zależność jest słuszna.

   Podaj przykład kwasu, którego stopień dysocjacji można opisać tym wzorem, i przykład kwasu, dla którego ten wzór nie jest odpowiedni. Uzasadnij swój wybór.

5. **Wskaż w tabeli wiersz, w którym jest poprawnie podany odczyn roztworu każdej z wymienionych soli.**

	KBr	Na_2S	$FeCl_3$
A	zasadowy	obojętny	kwasowy
B	kwasowy	obojętny	zasadowy
C	kwasowy	zasadowy	obojętny
D	obojętny	zasadowy	kwasowy

6. Przygotowano roztwory wymienionych niżej kwasów, każdy o stężeniu 0,5 mol/dm^3. Podane wartości stopnia dysocjacji dotyczą tego stężenia.

Uszereguj te kwasy w takiej kolejności, w jakiej wzrasta sumaryczne stężenie molowe kationów i anionów w ich roztworach.

$HClO_2$ ($\alpha = 16\,\%$), H_2SO_4, HBr, HF ($\alpha = 3{,}5\,\%$)

7. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Stała dysocjacji zasadowej amoniaku ma taką samą wartość jak stała dysocjacji kwasowej jonu amonowego.	**P**	**F**
2.	Im mocniejszy jest kwas, tym mniejszą wartość ma jego pK_a.	**P**	**F**
3.	Jeżeli roztwory słabych kwasów HA i HB mają takie same stężenia, to wyższe pH ma roztwór tego kwasu, którego K_a ma mniejszą wartość.	**P**	**F**

8. Stała dysocjacji pewnego kwasu HX wynosi $1{,}4 \cdot 10^{-4}$.

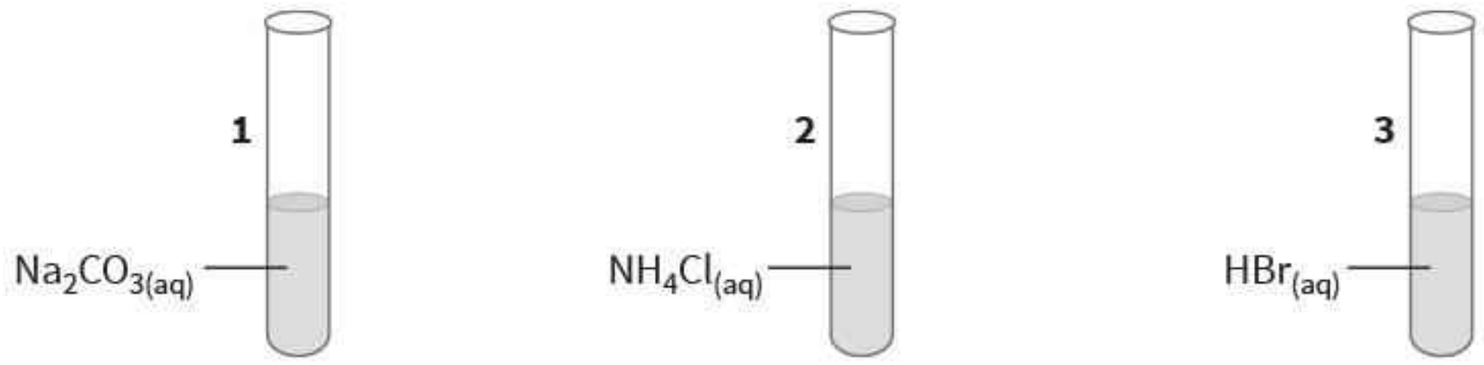
Oblicz, jakie jest stężenie roztworu tego kwasu, w którym stopień dysocjacji α= 15 %, oraz pH tego roztworu.

9. W roztworze dwuprotonowego kwasu H_2A o stężeniu 1 mol/dm^3 stężenie jonów H^+ wynosi 0,08 mol/dm^3, a stężenie wolnych jonów A^{2-} jest równe 0,0004 mol/dm^3.

a) Napisz w zeszycie równania dwóch etapów dysocjacji kwasu H_2A.
b) Dla każdego etapu oblicz wartość stopnia dysocjacji (α_1 i α_2).

10. Skorzystaj z tabeli rozpuszczalności i dobierz substraty tak, aby otrzymać AgCl, $Ca_3(PO_4)_2$ i $Cu(OH)_2$. Zapisz w zeszycie równania reakcji w formie cząsteczkowej.

11. W trzech probówkach znajdowały się roztwory substancji, których wzory podano na schemacie:

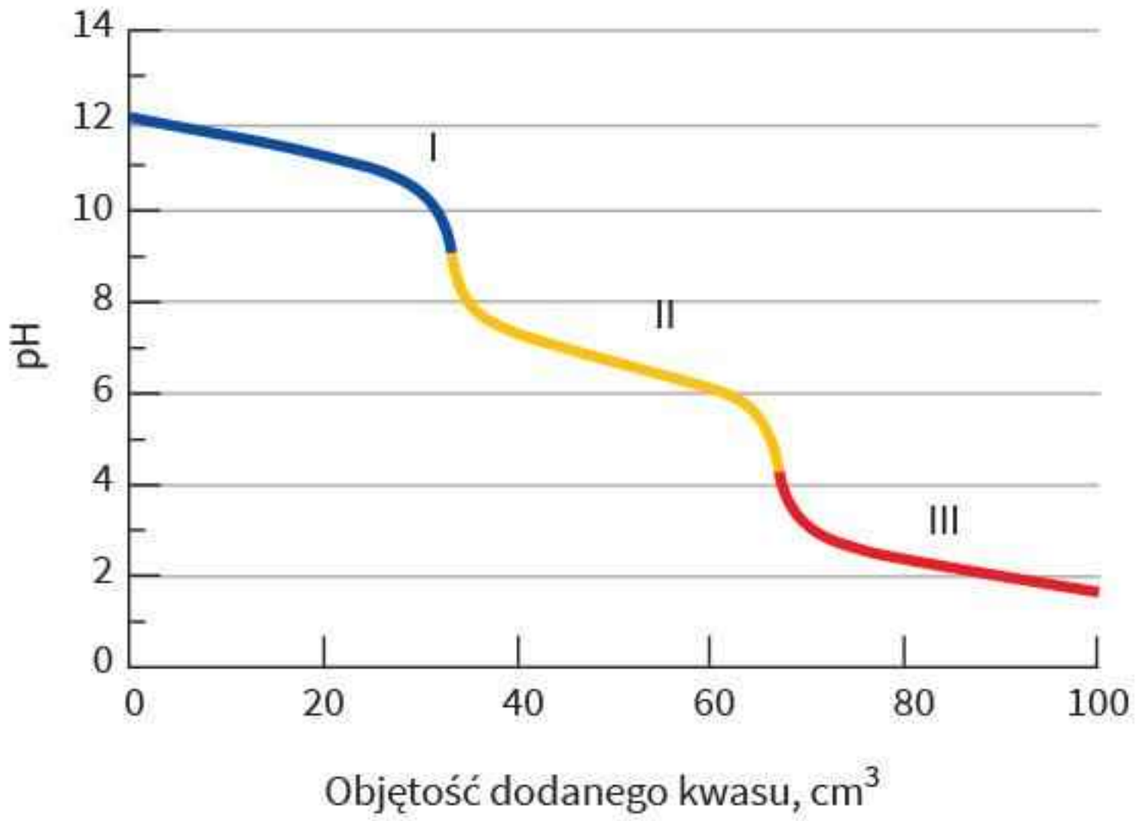


Zaproponuj substancje, które można dodać do probówek 1, 2 i 3, żeby w każdej z nich zaszła reakcja z wydzieleniem gazu. Napisz w zeszycie odpowiednie równania reakcji w formie jonowej.

12. Chloran(VII) potasu ($KClO_4$) jest jedną z nielicznych słabo rozpuszczalnych soli potasu. Jego iloczyn rozpuszczalności (w temperaturze 25 °C) wynosi $1{,}1 \cdot 10^{-2}$.

Oblicz, ile g KCl należy wprowadzić do 100 cm^3 roztworu $HClO_4$ o stężeniu 0,5 mol/dm^3, żeby zaczął się strącać osad chloranu(VII) potasu.

13. Wykres przedstawia krzywą miareczkowania wodorotlenku sodu kwasem fosforowym(V) (H_3PO_4). Fragmenty krzywej oznaczone cyframi I, II, III odpowiadają kolejnym mieszaninom buforowym, które tworzą się w miarę dodawania kwasu.



Podaj skład tych trzech buforów – napisz w zeszycie wzory kwasu i zasady Brønsteda w każdym z nich.

14. Rozpuszczalność molowa chromianu(VI) wapnia wynosi $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, a chromianu(VI) baru $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ (w temperaturze 25 °C). Masz do dyspozycji sprzęt laboratoryjny, wodę destylowaną i roztwory o stężeniach 1 mol/dm^3 następujących substancji:

$CaCl_2$, $BaCl_2$, Na_2CrO_4

Zaprojektuj doświadczenie, którym potwierdzisz, że $BaCrO_4$ jest trudniej rozpuszczalny niż $CaCrO_4$. Wymień kolejno czynności, które należy wykonać, i napisz obserwacje, które potwierdzą różnicę w rozpuszczalności badanych soli.

15. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Rozpuszczalność molowa chlorku ołowiu(II) w roztworze chlorku potasu jest mniejsza niż w czystej wodzie.	**P**	**F**
2.	Jeżeli dwie sole mają takie same wartości iloczynu rozpuszczalności, to ich rozpuszczalności molowe na pewno są takie same.	**P**	**F**
3.	Stężenie jonów w roztworze nad osadem zależy od temperatury.	**P**	**F**

16. Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku magnezu w temp. 25 °C wynosi $5{,}6 \cdot 10^{-12}$.
Oblicz pH nasyconego roztworu $Mg(OH)_2$ w tej temperaturze. Przyjmij, że związek ten jest w roztworze całkowicie zdysocjowany.

17. Do 100 cm^3 roztworu amoniaku o stężeniu 0,4 mol/dm^3 dodano 100 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 0,2 mol/dm^3.
Oblicz pH otrzymanego roztworu.

18. Na podstawie wartości stałych dysocjacji ustal, które jony w przedstawionych poniżej parach pełnią funkcję donorów, a które akceptorów protonu. Dokończ w zeszycie równania reakcji chemicznych zachodzących między tymi jonami.

$H_2PO_4^- + HSO_4^- \rightleftharpoons$ ☐ + ☐

$HC_2O_4^- + HCO_3^- \rightleftharpoons$ ☐ + ☐

$H_2BO_3^- + HSO_3^- \rightleftharpoons$ ☐ + ☐

19. Do zlewki o pojemności 500 cm^3 wprowadzono 200 cm^3 wodnego roztworu amoniaku o stężeniu 0,05 mol/dm^3. **Wskaż, jak zmieni się – wzrośnie, nie zmieni się, zmaleje – stopień dysocjacji amoniaku, jeżeli do zlewki wprowadzimy:**

a)	100 cm^3 roztworu chlorku amonu o stężeniu 0,1 mol/dm^3;	Stopień dysocjacji amoniaku (wzrośnie / nie zmieni się / zmaleje).
b)	50 cm^3 zasady potasowej o stężeniu 0,02 mol/dm^3;	Stopień dysocjacji amoniaku (wzrośnie / nie zmieni się / zmaleje).
c)	150 cm^3 wody destylowanej;	Stopień dysocjacji amoniaku (wzrośnie / nie zmieni się / zmaleje).
d)	250 cm^3 roztworu amoniaku o takim samym stężeniu.	Stopień dysocjacji amoniaku (wzrośnie / nie zmieni się / zmaleje).

20. Uczniowie przeprowadzili doświadczenie opisane poniżej.
Sporządzili dwa roztwory kwasu octowego. Pierwszy z nich, o stężeniu 1 mol/dm^3, był roztworem wyjściowym, z którego przez 10-krotne rozcieńczenie przygotowali roztwór drugi. Następnie za pomocą pehametru zbadali pH sporządzonych roztworów. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli.

Wykonaj polecenia.

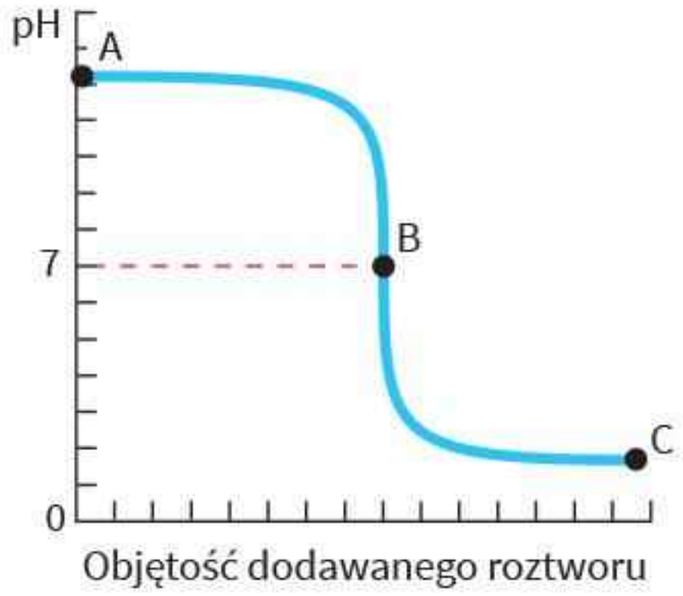
a) Uzupełnij tabelę w zeszycie. Teoretyczną wartość stopnia dysocjacji wyznacz na podstawie tablicowej wartości stałej dysocjacji kwasu octowego.

b) Przeanalizuj otrzymane wyniki, a następnie odpowiedz na pytanie: „Jak zmienia się stopień dysocjacji wraz z rozcieńczeniem roztworu?”.

c) Podaj jeden czynnik, który powoduje, że wartości doświadczalne α i K_a różnią się od wartości teoretycznych (z tablic).

Roztwór	wyjściowy	po rozcieńczeniu
Stężenie, mol/dm^3	1	
pH	2,35	2,75
$[H^+]$, mol/dm^3		
$[OH^-]$, mol/dm^3		
α doświadczalne		
K_a doświadczalne		
α teoretyczne		
K_a teoretyczne		

21. Rysunek obok ilustruje przebieg krzywej pewnego miareczkowania.



Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

Wykres obrazuje miareczkowanie (kwasu zasadą / zasady kwasem). Analitem może być (zasada potasowa / roztwór amoniaku / kwas solny / kwas octowy), a titrantem (zasada potasowa / roztwór amoniaku / kwas solny / kwas octowy). Analiza wykresu (pozwala / nie pozwala) stwierdzić, czy jako wskaźnik może tu być użyta fenoloftaleina, której odbarwienie następuje w przedziale pH między 8,2 a 10,0. Punkt równoważnikowy miareczkowania oznaczono symbolem (A / B / C).

22. W czasie ćwiczeń laboratoryjnych uczniowie mieli zidentyfikować trzy kwasy: solny, octowy i mrówkowy, umieszczone w przypadkowej kolejności w trzech kolbach stożkowych oznaczonych numerami 1, 2 i 3. Metodą, którą mieli posłużyć się w trakcie doświadczenia, było miareczkowanie kwas–zasada z zastosowaniem pehametru, przy czym pomiar pH był prowadzony w roztworach analitów, którymi były poszczególne kwasy. Zmierzone w punkcie równoważnikowym wartości pH podano w tabeli.

Numer zlewki	1	2	3
Wartość pH w punkcie równoważnikowym	8,2	7,0	9,0

Wykonaj polecenia.

a) Przypisz każdej zlewce wzór umieszczonego w niej kwasu.

b) Zapisz równanie reakcji decydujące o odczynie danego roztworu w punkcie równoważnikowym miareczkowania.

23. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Im większa wartość iloczynu rozpuszczalności dla związku typu AB, tym związek jest lepiej rozpuszczalny.	**P**	**F**
2.	Rozpuszczalność molowa wodorotlenku magnezu jest równa $\sqrt{K_s}$.	**P**	**F**
3.	W nasyconym roztworze chlorku srebra(I) stężenie jonów chlorkowych jest równe stężeniu kationów srebra(I).	**P**	**F**
4.	Między trudno rozpuszczalną substancją a jej roztworem ustala się równowaga dynamiczna.	**P**	**F**

24. Do kolby o pojemności 50 cm^3 wprowadzono 5 cm^3 roztworu azotanu(V) srebra(I) o stężeniu 0,02 mol/dm^3, następnie dodano 20 cm^3 roztworu siarczanu(VI) potasu o stężeniu 0,2 mol/dm^3 i dopełniono kolbę wodą do kreski. **Na podstawie obliczeń ustal, czy w kolbie strąci się osad.**



SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH, EFEKTY ENERGETYCZNE I STAN RÓWNOWAGI

- Szybkość reakcji chemicznych
- Wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji chemicznych
- Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych
- Katalizatory
- Efekty energetyczne przemian chemicznych
- Entalpia
- Równowaga chemiczna
- Reguła przekory



37. Szybkość reakcji chemicznych

- Wpływ różnych czynników na szybkość reakcji
- Definicja szybkości reakcji
- Szybkość reakcji średnia, chwilowa, początkowa

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o szybkości reakcji chemicznych i reakcjach metali z kwasami.

Wpływ różnych czynników na szybkość reakcji

Przemiany chemiczne obserwowane w przyrodzie lub w życiu codziennym zachodzą z różną szybkością. Spalanie suchego drewna lub papieru przebiega gwałtownie, a np. rdzewienie przedmiotów wykonanych ze stali jest procesem powolnym. Również powstawanie patyny na miedzianych dachach wymaga dłuższego czasu.

Główną przyczyną zróżnicowania szybkości wymienionych procesów jest różna reaktywność substancji biorących w nich udział. Jednak dana reakcja chemiczna, zachodząca między tymi samymi substratami, też może przebiegać z różną szybkością, w zależności od warunków. W laboratoriach chemicznych stosuje się odpowiednie metody, które pozwalają przyspieszać lub opóźniać prowadzone przemiany.

Warto sprawdzić, od czego zależy szybkość reakcji metalu z kwasem.



HCl



HCl

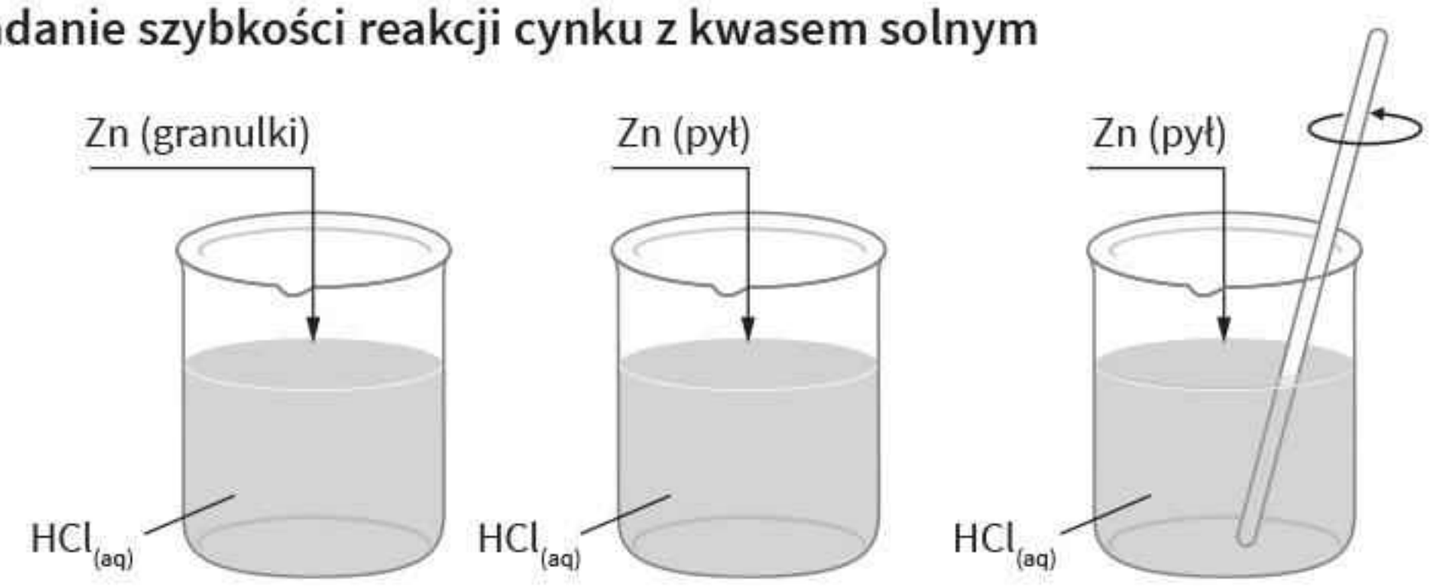


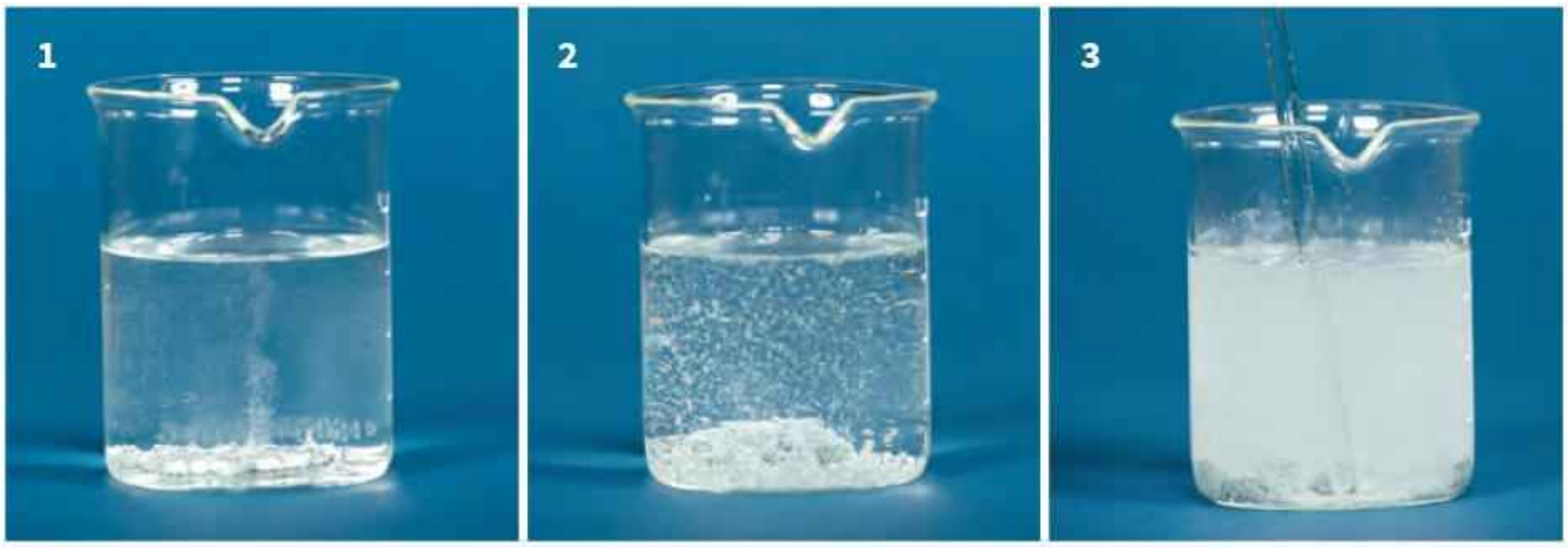
Zn

DOŚWIADCZENIE 37.1. Badanie szybkości reakcji cynku z kwasem solnym

Przygotowanie:

- trzy zlewki o poj. 250 cm^3;
- cylinder miarowy;
- bagietka;
- waga laboratoryjna;
- metaliczny cynk (granulki i pył);
- kwas solny o stężeniu 1 mol/dm^3.





Wykonanie: Do trzech zlewek wlejcie po 100 cm^3 kwasu solnego. Zważcie na wadze laboratoryjnej małą granulkę cynku, a następnie odważcie dwie porcje pyłu cynkowego o takiej samej masie jak masa granulki. Do pierwszej zlewki wrzućcie granulkę cynku, a do pozostałych odważki pyłu. Zwartość trzeciej zlewki mieszajcie bagietką. Obserwujcie intensywność wydzielania się pęcherzyków gazu we wszystkich trzech zlewkach.

Obserwacje: Gaz wydziela się najbardziej intensywnie w trzeciej zlewce, a najmniej intensywnie w pierwszej.

Wnioski: Szybkość reakcji jest większa, gdy:
– metal jest bardziej rozdrobniony i dzięki temu ma większą powierzchnię kontaktu z roztworem;
– reagenty są mieszane, co ułatwia ich kontakt.

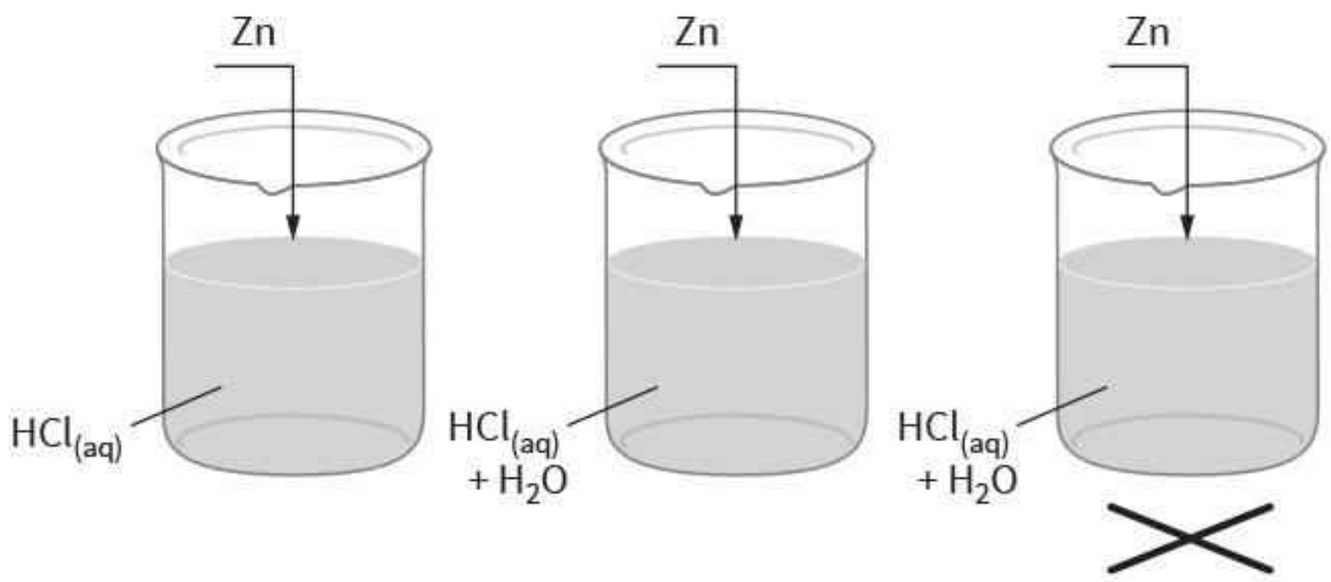

HCl

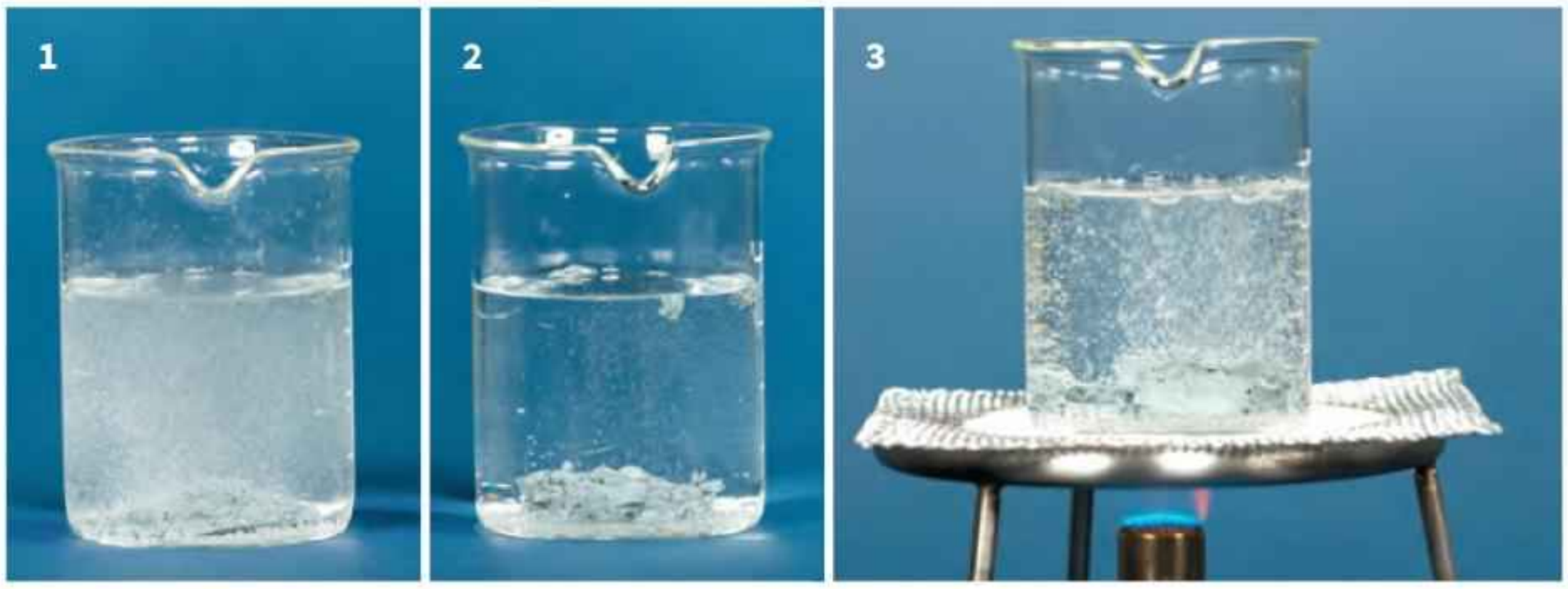

HCl


Zn

DOŚWIADCZENIE 37.2. Badanie wpływu stężenia i temperatury na szybkość reakcji cynku z kwasem solnym

Przygotowanie:
- dwie zlewki o poj. 250 cm^3;
- cylinder miarowy;
- bagietka;
- waga laboratoryjna;
- palnik gazowy;
- metaliczny cynk (pył);
- kwas solny o stężeniu 1 mol/dm^3;
- woda destylowana.





Wykonanie: Do jednej zlewki wlejcie 100 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm^3, a do drugiej 80 cm^3 wody i 20 cm^3 tego samego kwasu. Zważcie na wadze laboratoryjnej dwie takie same porcje pyłu cynkowego i wsypcie je jednocześnie do obu zlewek. Porównajcie intensywność wydzielania się pęcherzyków gazu w zlewkach 1 i 2. Następnie drugą zlewkę (z kwasem o mniejszym stężeniu) umieśćcie nad zapalonym palnikiem i zwróćcie uwagę, jak ogrzanie roztworu wpływa na przebieg reakcji (3).

Obserwacje: Początkowo gaz wydzielał się intensywniej w zlewce pierwszej. Po ogrzaniu drugiej zlewki wzrosła w niej szybkość wydzielania gazu.

Wnioski: Szybkość reakcji jest większa, gdy:
– roztwór kwasu ma większe stężenie;
– temperatura roztworu jest wyższa.

Szybkie i powolne reakcje chemiczne zachodzące w otoczeniu



▲ Spalanie drewna



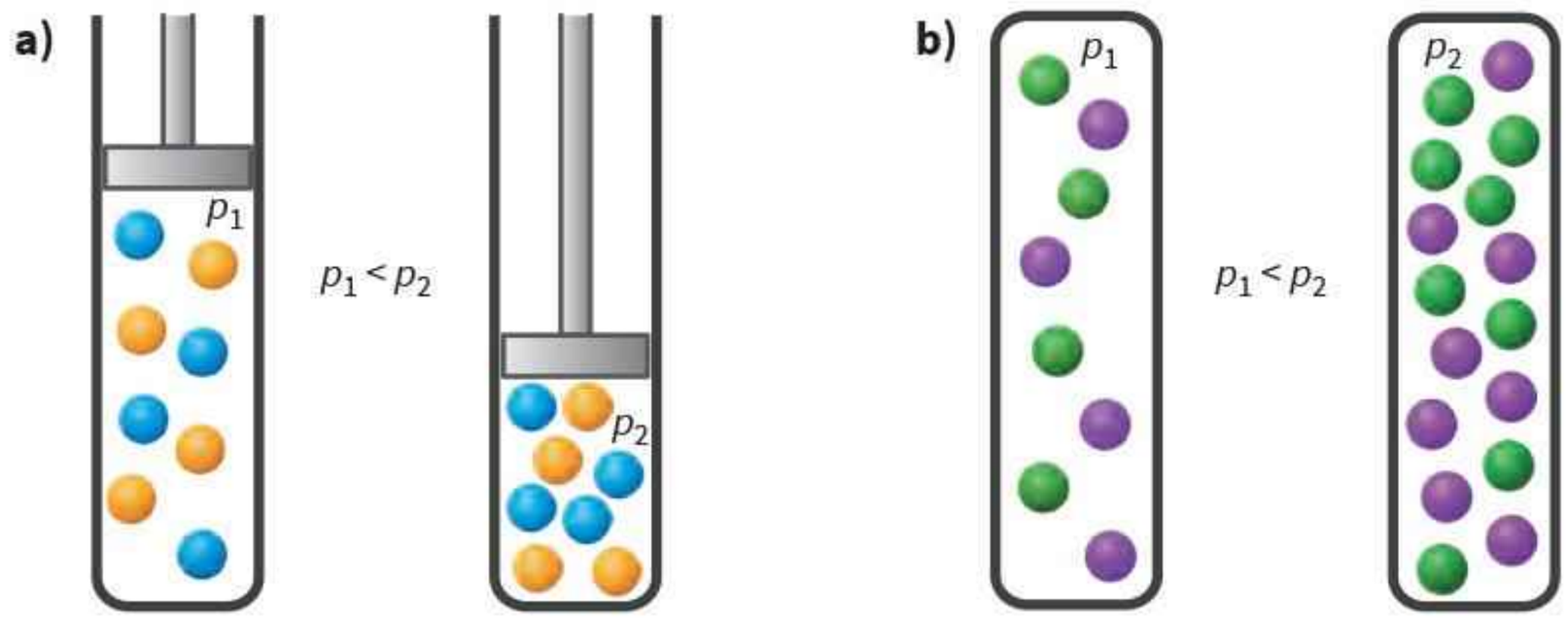
▲ Rdzewienie stali



▲ Korozja miedzi i jej stopów

Wszystkie badane czynniki zwiększają szybkość reakcji m.in. dlatego, że sprzyjają przemieszczaniu się i „spotykaniu" reagentów, czyli ułatwiają ich kontakt. Jeżeli reakcje chemiczne przebiegają między składnikami roztworu, decydujący wpływ na ich szybkość mają stężenia substratów. Im większe jest stężenie, tym mniejsze są odległości między cząsteczkami lub jonami reagentów, co powoduje, że częstsze są ich zderzenia prowadzące do przemiany w produkty. Ogrzanie układu powoduje, że cząsteczki i jony poruszają się szybciej, co też zwiększa częstość zderzeń reagentów.

Jeżeli reakcja przebiega w fazie gazowej, szybkość reakcji zależy od ciśnienia. Wzrost ciśnienia zwykle osiąga się przez zmniejszenie objętości reaktora lub wprowadzenie większej liczby moli substratów do tej samej objętości.



▲ Wzrost ciśnienia w układzie można osiągnąć przez zmniejszenie objętości reaktora (a) lub w wyniku wprowadzenia do reaktora większej liczby moli substratów (b)

W obu przypadkach następuje zmniejszenie odległości między cząsteczkami substratów, co powoduje wzrost częstości ich zderzeń, a w konsekwencji wzrost szybkości reakcji. Jest to sytuacja analogiczna do zwiększania stężenia, gdy reakcja przebiega w fazie ciekłej. Wobec tego **szybkość reakcji przebiegającej w fazie gazowej zwiększa się ze wzrostem ciśnienia.**

Wpływ stężenia (ciśnienia) i temperatury na szybkość reakcji będzie dokładniej omówiony w następnych rozdziałach.

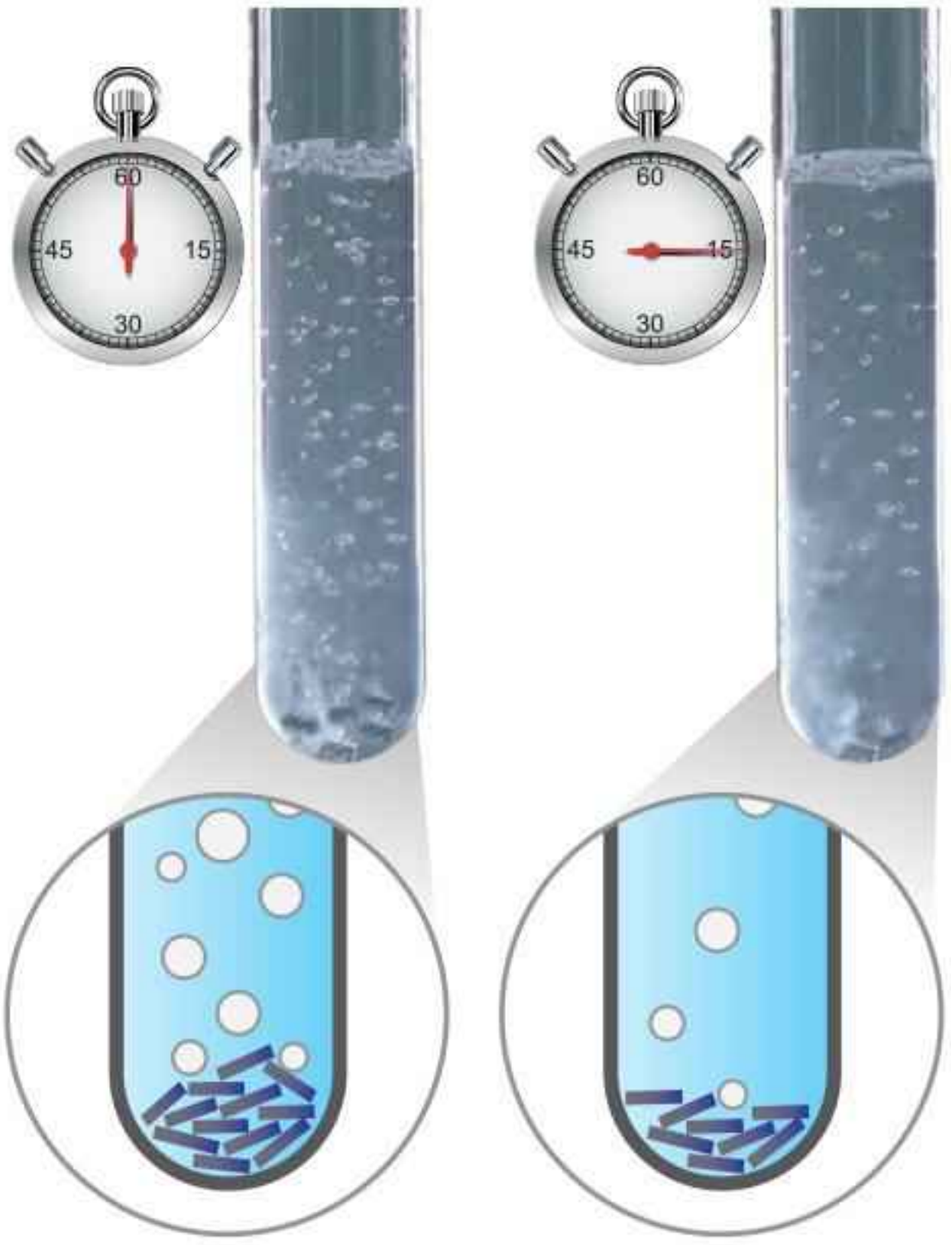
Definicja szybkości reakcji

W przeprowadzonych doświadczeniach 37.1 i 37.2 szybkość reakcji była oceniana orientacyjnie, na podstawie obserwacji intensywności wydzielania się gazu. Bardziej jednoznacznie szybkość reakcji określa się jako stosunek zmiany stężenia reagentów do czasu, w którym zaszła ta zmiana.

Szybkość reakcji to zmiana stężenia reagenta w jednostce czasu. Wyraża się ją w jednostce $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$ [$mol/(dm^3 \cdot s)$].

Podczas przebiegu reakcji maleje stężenie substratów, a wzrasta stężenie produktów. Doświadczenie 37.2 wykazało, że zmniejszenie stężenia substratu powoduje spadek szybkość reakcji, co oznacza, że ta szybkość cały czas maleje.

W doświadczeniu 37.2 kwas solny był wzięty w znacznym nadmiarze w stosunku do cynku, więc stężenie kwasu w wyniku tej reakcji niewiele się zmieniło. Gdyby do reakcji z pyłem cynkowym został użyty bardzo rozcieńczony HCl, np. o stężeniu 0,01 mol/dm^3, można byłoby zaobserwować, że intensywność wydzielania pęcherzyków gazu stopniowo maleje, co potwierdziłoby, że z upływem czasu zmniejsza się szybkość reakcji.



▲ Po pewnym czasie gaz wydziela się mniej intensywnie, czyli szybkość reakcji maleje

W tej sytuacji dla danej reakcji biegnącej w określonych warunkach nie można wyznaczyć jednej wartości szybkości, tylko wartości średnie dla różnych przedziałów czasu. Wartości te są tym mniejsze, im dłuższy czas upłynął od rozpoczęcia reakcji.

Średnia szybkość reakcji ($v_{śr.}$) to przyrost stężenia produktu (Δc_p) lub ubytek stężenia substratu (Δc_s) w przedziale czasu (Δt).

$$v_{śr.} = \frac{\Delta c_p}{\Delta t} = -\frac{\Delta c_s}{\Delta t}$$

Jeżeli przedział czasu jest bardzo mały (bliski 0), **szybkość reakcji określa się jako chwilową**. W badaniach kinetycznych szczególne znaczenie ma szybkość chwilowa mierzona w momencie rozpoczęcia reakcji, czyli tzw. **szybkość początkowa**.

Stężenie molowe często jest oznaczane symbolem lub wzorem w nawiasie kwadratowym, np. $[H^+]$ – wówczas zmianę stężenia zapisuje się jako $\Delta[H^+]$.

PRZYKŁAD 37.1.

Pewien związek X w roztworze wodnym ulega rozkładowi. W celu potwierdzenia, że szybkość tej reakcji maleje z czasem, co 10 min mierzono stężenie molowe związku X. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli.

Czas, min	[X], mol/dm^3
0	0,86
10	0,67
20	0,51
30	0,38
40	0,28
50	0,21

a) Oblicz wartości średniej szybkości rozkładu związku X we wszystkich 10-minutowych przedziałach czasu (oznacz przedziały numerami od 1 do 5).

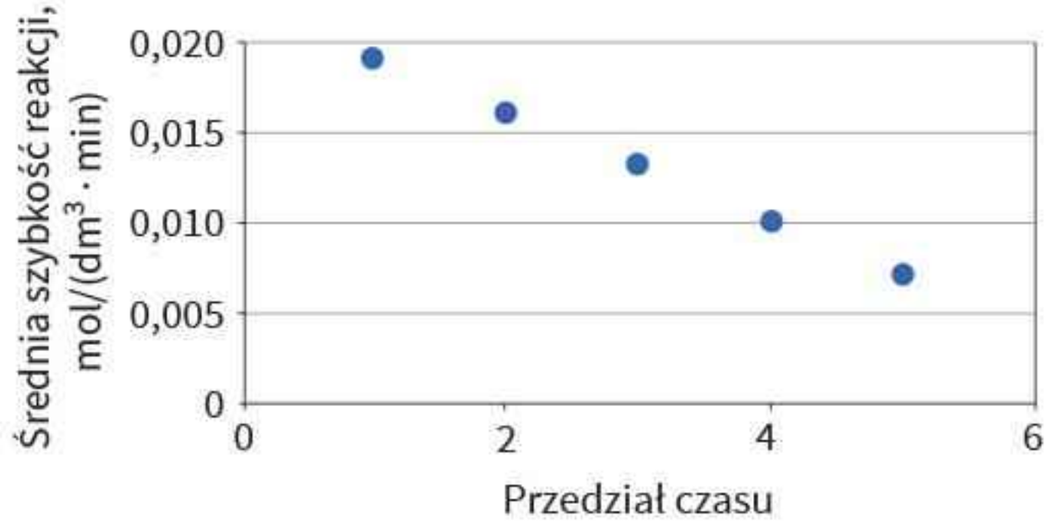
b) Narysuj wykres zależności średniej szybkości reakcji od numeru przedziału czasu.

c) Skomentuj przebieg krzywej na wykresie – czy jest zgodny z przewidywaniem?

a) Przygotowujemy tabelę, w której numerujemy przedziały czasu. Obliczamy średnią szybkość rozkładu związku X jako różnicę stężenia początkowego i końcowego w danym przedziale czasu, podzieloną przez długość przedziału (10 min).

Przedział czasu, min	Nr przedziału czasu	Różnica stężeń Δ[X], mol/dm^3	Średnia szybkość reakcji, mol/(dm^3 · min)
0–10	1	0,19	0,019
10–20	2	0,16	0,016
20–30	3	0,13	0,013
30–40	4	0,10	0,010
40–50	5	0,07	0,007

b) Rysujemy wykres zależności średniej szybkości reakcji od numeru przedziału czasu.



c) Przebieg zależności średniej szybkości reakcji od numeru przedziału czasu jest zgodny z przewidywaniem – szybkość maleje, bo z upływem czasu stężenie związku X jest coraz mniejsze.

WARTO WIEDZIEĆ

Chemicy korzystają z różnorodnych sposobów określania stężenia substancji w roztworze. Oprócz opisanego miareczkowania (patrz rozdział 35.) znanych jest wiele metod instrumentalnych, czyli wymagających stosowania bardziej złożonych przyrządów niż pipety, biurety itp. Takimi przyrządami są np. chromatografy i spektrofotometry. Analiza spektrofotometryczna polega na pomiarze intensywności światła przechodzącego przez badany roztwór. Im większe jest stężenie badanej substancji w roztworze, tym więcej światła zostaje pochłonięte.



▲ Spektofotometr i roztwory przygotowane do pomiaru stężeń

PODSUMOWANIE

- **Szybkość reakcji jest tym większa**, im lepszy jest kontakt między substratami. Jeżeli wśród reagentów są substancje stałe, rozdrobnienie ich i mieszanie przyspiesza reakcję. W fazie ciekłej wzrost szybkości reakcji osiąga się przez zwiększenie stężenia substratów, a w fazie gazowej – przez wzrost ciśnienia. Również wzrost temperatury w układzie przyspiesza reakcję.
- **Szybkość reakcji** chemicznej jest to przyrost stężenia produktu lub ubytek stężenia substratu w danym przedziale czasu.
- **Podczas przebiegu reakcji** jej szybkość maleje. Można wyznaczyć średnią szybkość w określonym przedziale czasu, a jeżeli ten przedział jest bardzo mały, otrzymuje się **szybkość chwilową**. **Szybkość początkowa** to szybkość chwilowa w momencie rozpoczęcia reakcji.

PYTANIA I ZADANIA

1. Takie same odważki opiłków żelaza wrzucono do dwóch zlewek z kwasem solnym. W pierwszej z nich znajdował się roztwór o stężeniu 2 mol/dm^3, a w drugiej roztwór o stężeniu 10 % mas. i gęstości 1,1 g/cm^3. Oceń, w której zlewce reakcja zachodzi z większą szybkością.

2. Do reaktora o pojemności 5 dm^3 wprowadzono 0,14 mola substancji A i 0,07 mola substancji B. W reaktorze przebiegła reakcja opisana równaniem:

$$2\,A + B \longrightarrow 3\,C$$

Oblicz, jakie było stężenie substancji B w reaktorze w chwili, gdy powstało 0,015 mola produktu C.

3. Pewien związek X w roztworze wodnym ulega rozkładowi. W celu zbadania szybkości tej reakcji mierzono stężenie molowe związku X. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli.

a) Narysuj w zeszycie wykres zależności stężenia molowego związku X od czasu.

b) Odczytaj z wykresu odpowiednie dane i oblicz średnią szybkość rozkładu związku X w przedziałach czasu 0–100 s oraz 500–600 s. Porównaj otrzymane wyniki i wyjaśnij przyczynę różnicy w otrzymanych wartościach.

Czas, s	[X], mol/dm^3
0	0,100
50	0,092
150	0,080
250	0,070
350	0,061
550	0,049
750	0,044

4. W zamkniętym reaktorze, w temperaturze *T*, przebiegała synteza amoniaku z pierwiastków opisana równaniem:

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

W pewnej chwili szybkość powstawania amoniaku wynosiła 0,08 mol/(dm^3 · s). Oblicz szybkość, z jaką w tej samej chwili ubywało wodoru.

5. Zaprojektuj doświadczenie, które pozwoli wykazać wpływ różnych czynników na szybkość reakcji węglanu wapnia z kwasem solnym.



38. Wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji chemicznych

- Zależność stężeń reagentów od czasu
- Równanie kinetyczne
- Rzędowość reakcji
- Okres półtrwania

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o szybkości reakcji chemicznych i rozpadzie promieniotwórczym.

Zależność stężeń reagentów od czasu

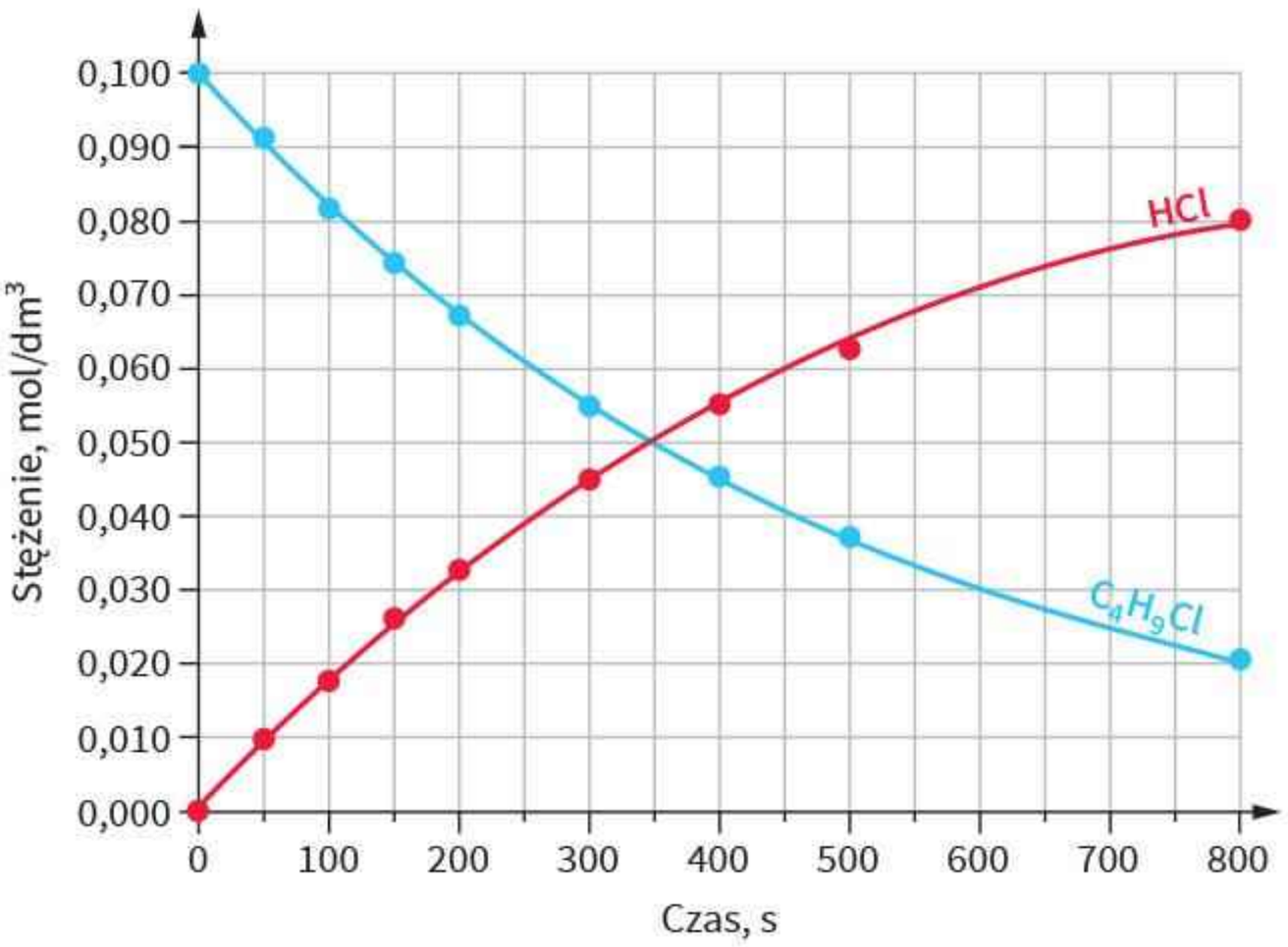
Jednym ze sposobów wyznaczania szybkości reakcji chemicznej jest pomiar stężenia substratu lub produktu reakcji w określonych odstępach czasu.
Przeprowadzono doświadczenie, w którym badano szybkość hydrolizy chlorobutanu, czyli reakcji tego związku z wodą. Hydroliza chlorobutanu przebiega zgodnie z równaniem:

$$C_4H_9Cl + H_2O \longrightarrow C_4H_9OH + HCl$$

W doświadczeniu użyto wody w dużym nadmiarze, dlatego stężenie tego substratu praktycznie się nie zmieniało. Pomiar stężeń dotyczył zatem tylko chlorobutanu i chlorowodoru. Otrzymane wyniki podane są w tabeli 38.1. Na podstawie tych danych został sporządzony wykres.

Tabela 38.1. Zależność stężeń chlorowodoru i chlorobutanu od czasu

Czas, s	[HCl], mol/dm^3	[C_4H_9Cl], mol/dm^3
0	0,000	0,100
50	0,009	0,091
100	0,018	0,082
150	0,026	0,074
200	0,033	0,067
300	0,045	0,055
400	0,055	0,045
500	0,063	0,037
800	0,080	0,020



▲ Zmiany stężenia substratu i produktu w czasie

Krzywe przedstawione na wykresie są symetryczne, ponieważ zgodnie ze stechiometrią reakcji liczba moli powstającego chlorowodoru jest równa liczbie moli chlorobutanu, który ulega hydrolizie.

Równanie kinetyczne

Wyrażenie wiążące szybkość reakcji ze stężeniami substratów nazywa się **równaniem kinetycznym**. (Kinetyka chemiczna zajmuje się badaniem szybkości reakcji).

Równanie kinetyczne opisuje zależność szybkości reakcji (v) od stężeń substratów i ma ogólną postać:

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot \ldots$$

gdzie:

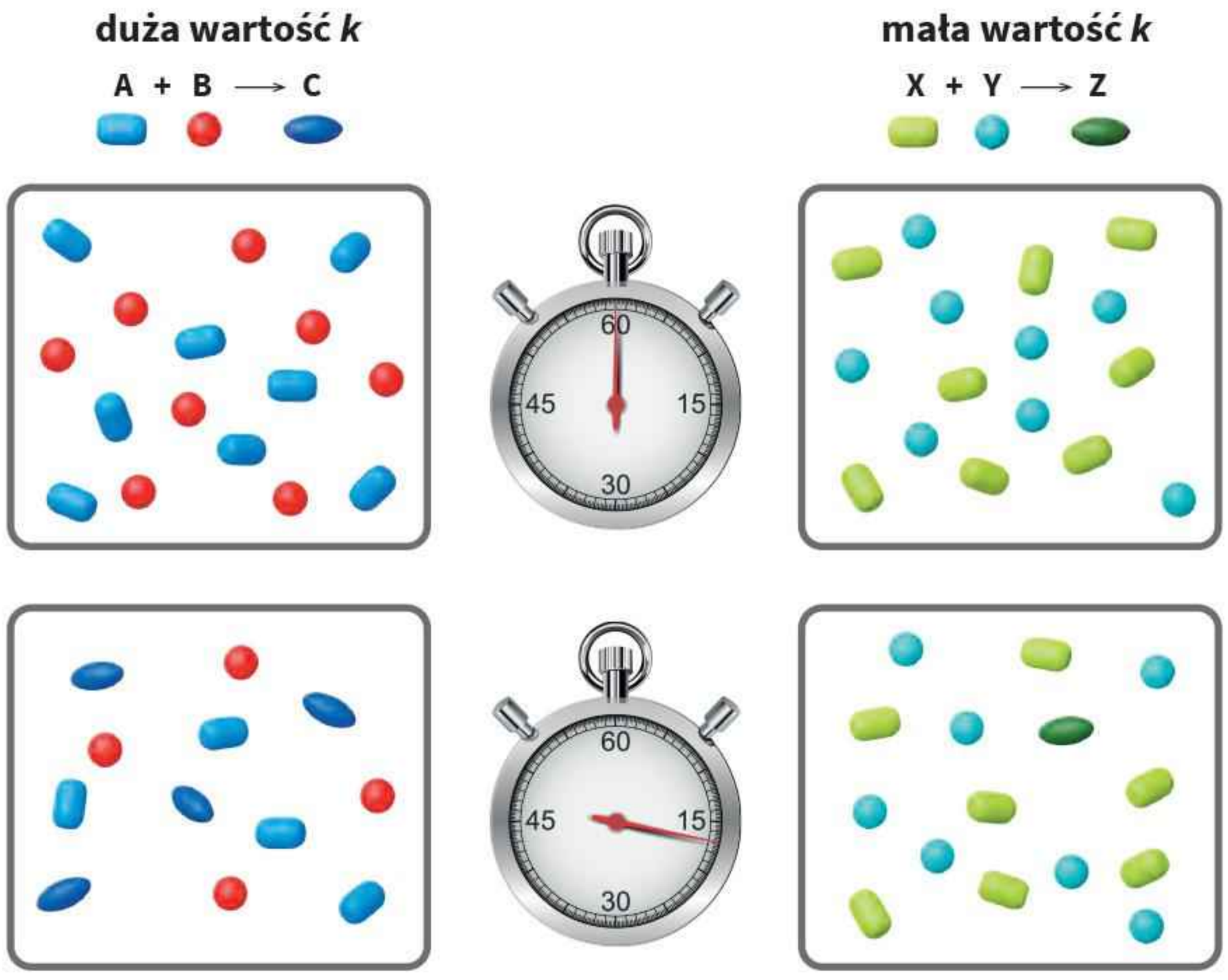
[A], [B] – stężenia molowe substratów A i B;

k – stała szybkości reakcji;

x, y – rzędy reakcji względem kolejnych substratów.

Rząd reakcji to suma wykładników potęg występujących przy stężeniach reagentów w równaniu kinetycznym.

Wartość stałej szybkości reakcji (k) zależy od rodzaju reagentów i od temperatury. Stała k jest równa szybkości reakcji wtedy, gdy stężenia reagentów wynoszą 1 mol/dm^3.



▲ Model dwóch reakcji przebiegających w takich samych warunkach i przy takich samych początkowych stężeniach reagentów, ale różniących się wartością stałej szybkości reakcji. Po upływie określonego czasu w układzie, w którym reakcja przebiega z dużą stałą szybkości, jest znacznie więcej produktu niż w układzie, w którym reakcja ma małą stałą szybkości

Aby wyznaczyć równanie kinetyczne, trzeba określić rzędy reakcji względem wszystkich reagentów. Jedna z metod określania rzędu względem danego reagenta polega na pomiarze szybkości początkowych w jednakowym przedziale czasu, ale dla różnych wartości wyjściowych stężenia tego reagenta. Przykładowe dane dla reakcji: $A + B \longrightarrow C$ przedstawione są w tabeli 38.2.

Tabela 38.2. Zależność szybkości reakcji od stężeń reagentów

[A], mol/dm^3	[B], mol/dm^3	$v \cdot 10^5$, mol/(dm^3 · s)
0,1	0,1	3
0,1	0,2	12
0,1	0,3	27
0,2	0,2	24
0,3	0,2	36

W celu określenia rzędu reakcji względem substratu A należy sprawdzić, jak zmienia się szybkość reakcji ze zmianą stężenia A przy niezmienionym stężeniu B. Jak widać, dwu- i trzykrotny wzrost stężenia substratu A powoduje taki sam dwu- i trzykrotny wzrost szybkości reakcji (kolor niebieski w tabeli). Oznacza to, że reakcja jest pierwszego rzędu względem substratu A. Analogicznie określa się rząd reakcji względem drugiego substratu. Tym razem jednak skutkiem dwukrotnego zwiększenia stężenia reagenta B jest czterokrotny wzrost szybkości reakcji, a gdy stężenie B wzrasta trzykrotnie, szybkość reakcji zwiększa się dziewięciokrotnie (kolor zielony w tabeli). Reakcja jest więc drugiego rzędu względem substratu B, co oznacza, że w równaniu kinetycznym stężenie substratu B jest podniesione do potęgi 2.

[A], mol/dm^3	[B], mol/dm^3	$v \cdot 10^5$, mol/(dm^3 · s)
0,1	0,1	3
0,1	0,2	12
0,1	0,3	27
0,2	0,2	24
0,3	0,2	36

Równanie kinetyczne tej reakcji ma zatem postać: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$, a rząd reakcji wynosi 3, bo jest sumą wykładników potęg przy stężeniach substratów.

Rzędowość przykładowych reakcji

W równaniu kinetycznym wykładnikami potęg mogą być współczynniki stechiometryczne równania reakcji, ale ma to miejsce tylko wtedy, gdy opisywana reakcja jest bardzo prosta i jednoetapowa. Większość przemian chemicznych ma kilkuetapowy mechanizm i o ich szybkości decyduje etap najwolniejszy. Dlatego równania kinetyczne wyznacza się eksperymentalnie.

Tabela 38.3. Rzędowość wybranych reakcji

Równanie reakcji	Równanie kinetyczne	Rząd reakcji
$2\,N_2O_{(g)} \xrightarrow{Pt} 2\,N_{2(g)} + O_{2(g)}$	$v = k \cdot [N_2O]^0 = k$	0
$2\,N_2O_{5(g)} \longrightarrow 4\,NO_{2(g)} + O_{2(g)}$	$v = k \cdot [N_2O_5]$	1
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \xrightarrow{temp.} 2\,HI_{(g)}$	$v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$	2
$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$	$v = k \cdot [Fe^{3+}] \cdot [I^-]^2$	3

Reakcje zerowego rzędu są bardzo rzadkie. Podany przykład dotyczy rozkładu tlenku diazotu na katalizatorze platynowym. Szybkość tej reakcji zależy tylko od wielkości powierzchni platyny.

Zerowy rząd mają też niektóre reakcje fotochemiczne (zachodzące pod wpływem światła), gdyż ich szybkość zależy tylko od natężenia światła.

Reakcja rozkładu tlenku azotu(V) (N_2O_5) jest rzędu 1, a nie 2, jak mógłby wskazywać współczynnik stechiometryczny 2 występujący w równaniu reakcji przed wzorem N_2O_5. Przyczyną tej rozbieżności jest fakt, że rozkład tlenku azotu(V) przebiega przez szereg etapów, z których etap najwolniejszy opisuje równanie: $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$

Etap ten jest reakcją pierwszego rzędu i on decyduje o szybkości całego procesu.

Reakcje pierwszego i drugiego rzędu należą do najczęstszych – wyższe rzędy reakcji spotyka się rzadziej. Znane są też przypadki ułamkowych rzędów reakcji, wynoszących np. ½ lub ³⁄₂.



▲ Zależności szybkości reakcji o różnej rzędowości od stężenia substratu



▲ Zależności stężenia substratu od czasu dla reakcji o różnej rzędowości

Od rzędu reakcji zależy jednostka stałej szybkości reakcji (k).

Tabela 38.4. Jednostka stałej szybkości reakcji w zależności od rzędu reakcji

Rząd reakcji	0	1	2
Jednostka k	$mol/(dm^3 \cdot s)$	$1/s$	$dm^3/(mol \cdot s)$

Projektowanie przemysłowej syntezy chemicznej musi być poprzedzone badaniami kinetycznymi, które wykażą, czy i w jaki sposób szybkość danego procesu zależy od stężeń substratów. Na tej podstawie można łatwo określić, jak należy zmienić stężenia substratów, żeby np. osiągnąć oczekiwany wzrost szybkości reakcji.

PRZYKŁAD 38.1.

Równanie kinetyczne pewnej reakcji ma postać: $v = k\,[A]^{1/2}\,[B]^2$. **Oblicz, ile razy należy zwiększyć stężenie substratu A, żeby przy niezmienionym stężeniu substratu B szybkość reakcji wzrosła dwukrotnie.**

Oznaczamy szybkości reakcji v i stężenie [A] indeksami 1 oraz 2 i zapisujemy:

$v_1 = k \cdot [A]_1^{1/2} \cdot [B]^2$ i $v_2 = k \cdot [A]_2^{1/2} \cdot [B]^2$

Zgodnie z treścią zadania $v_2 = 2 \cdot v_1$, więc:

$$2 \cdot k \cdot [A]_1^{1/2} \cdot [B]^2 = k \cdot [A]_2^{1/2} \cdot [B]^2$$

stąd: $2 \cdot [A]_1^{1/2} = [A]_2^{1/2}$

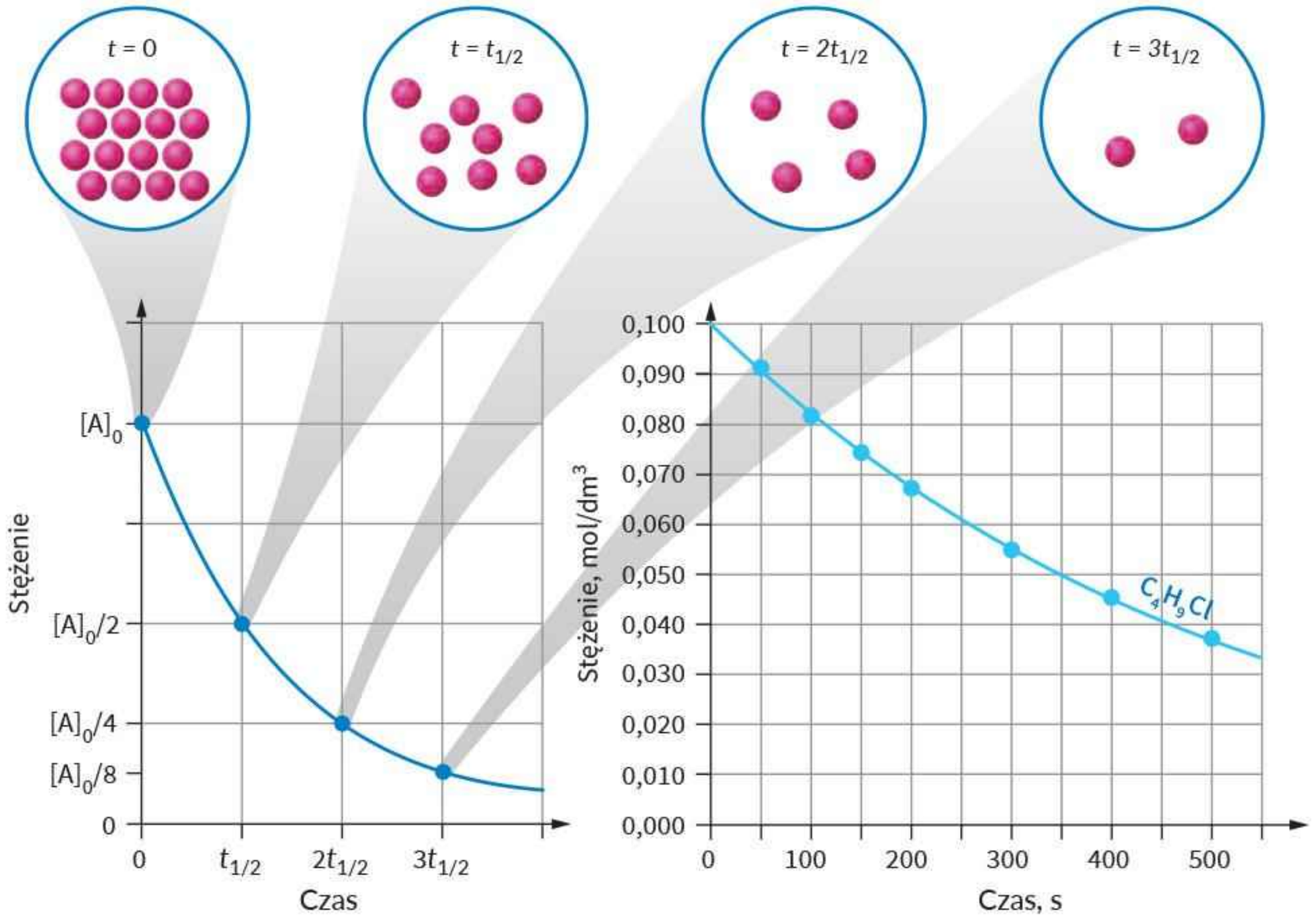
czyli: $[A]_2 = 4 \cdot [A]_1$

Odpowiedź: Stężenie substratu A trzeba zwiększyć czterokrotnie.

Okres półtrwania

Przykładem reakcji pierwszego rzędu jest rozpad promieniotwórczy radioizotopów. Krzywa rozpadu promieniotwórczego ma przebieg analogiczny do zależności stężenia chlorobutanu od czasu podczas procesu jego hydrolizy.

Dla reakcji pierwszego rzędu charakterystyczna jest niezależność czasu połowicznego przereagowania ($t_{1/2}$) od początkowego stężenia substratu. W przypadku przemian promieniotwórczych wielkość ta jest nazywana czasem połowicznego rozpadu lub okresem półrozpadu, a w odniesieniu do reakcji chemicznych stosuje się określenie **okres półtrwania**.



▲ Zależność stężenia substratu od czasu w reakcji pierwszego rzędu

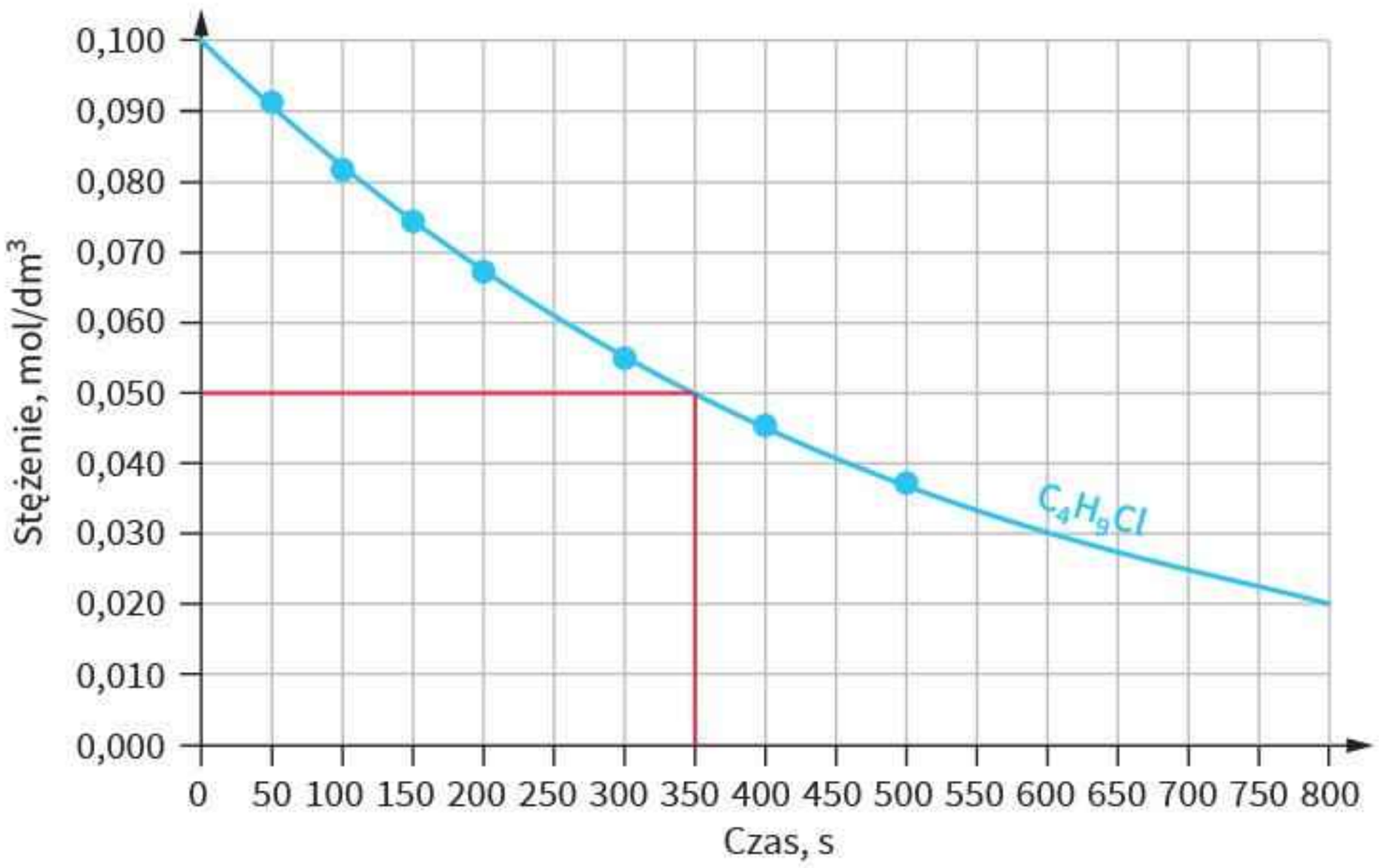
W celu obliczenia liczby atomów radionuklidu (N_t), które zostaną z jego początkowej ilości (N_0) po czasie t, można skorzystać z zależności:

$$N_t = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Podobnie dla reakcji pierwszego rzędu stężenie substratu po czasie t będzie równe:

$$c_t = c_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Wartość okresu półtrwania danego substratu można odczytać z wykresu zależności jego stężenia od czasu. Na przykład początkowe stężenie chlorobutanu poddanego hydrolizie (krzywa na wykresie poniżej) wynosiło 0,1 mol/dm^3, więc okres półtrwania jest czasem, po jakim stężenie osiągnęło wartość 0,05 mol/dm^3. Jak widać, dla tej reakcji $t_{1/2} = 350$ s.



▲ Zależność stężenia molowego chlorobutanu od czasu

Jedną z reakcji pierwszego rzędu jest rozpad nadtlenku wodoru (ditlenku diwodoru), przebiegający zgodnie z równaniem:

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

Równanie kinetyczne tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [H_2O_2]$, a okres półtrwania H_2O_2 w roztworze wodnym w temperaturze 20 °C wynosi ok. 12 godzin. Na tej podstawie można obliczyć zawartość nierozłożonego nadtlenku wodoru po dowolnym czasie, jeżeli znane jest jego początkowe stężenie.

PRZYKŁAD 38.2.

Przygotowano roztwór nadtlenku wodoru o stężeniu 10 % mas. i gęstości 1,02 g/cm^3. Wiadomo, że okres półtrwania H_2O_2 w roztworze wodnym w temperaturze 20 °C wynosi ok. 12 godzin. **Oblicz, jakie było stężenie molowe tego związku po upływie 19 godzin.**

Masa molowa H_2O_2: $M = 34$ g/mol

Masa 1 dm^3 roztworu: $m_r = 1000$ cm$^3 \cdot 1{,}02$ g/cm$^3 = 1020$ g

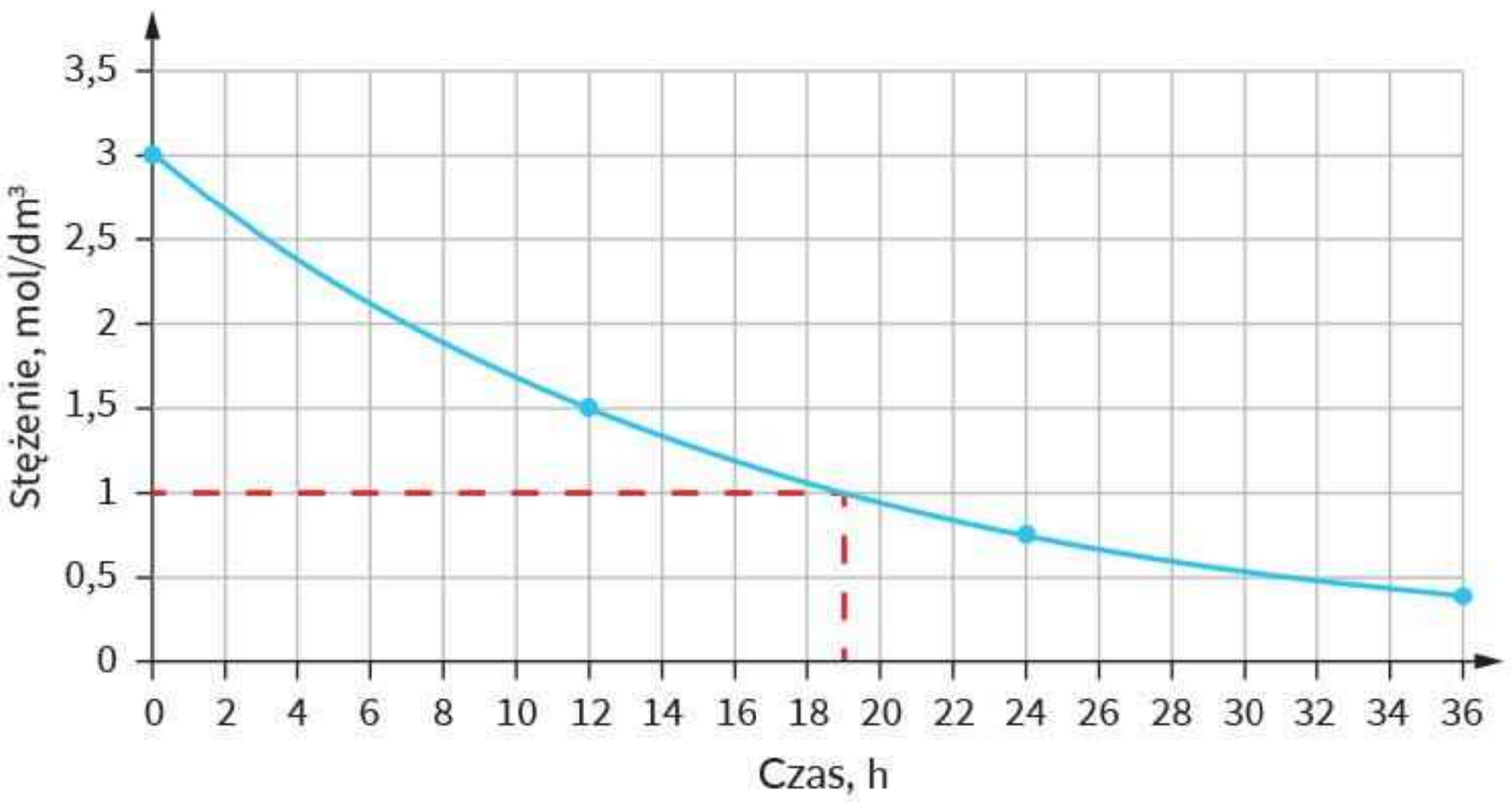
$m_s = (1020 \text{ g} \cdot 10\ \%) / 100\ \% = 102$ g, $n = m / M = 102 \text{ g} / 34 \text{ g/mol} = 3$ mol

Początkowe stężenie H_2O_2: $c_0 = 3$ mol/dm^3

Sposób 1.

Obliczamy stężenie H_2O_2 po kolejnych okresach półtrwania i na podstawie tych danych sporządzamy wykres.

Czas, godz.	$[H_2O_2]$, mol/dm^3
0	3,000
12	1,500
24	0,750
36	0,375



Odczytana z wykresu wartość stężenia H_2O_2 po upływie 19 godzin jest równa 1 mol/dm^3.

Sposób 2.

Wzór: $c_t = c_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$ przekształcamy i logarytmujemy: $\log (c_t / c_0) = t / t_{1/2} \cdot \log 0{,}5$.

Podstawiamy dane do wzoru:

$\log (c_t / 3) = (19 / 12) \log 0{,}5 = -0{,}477$

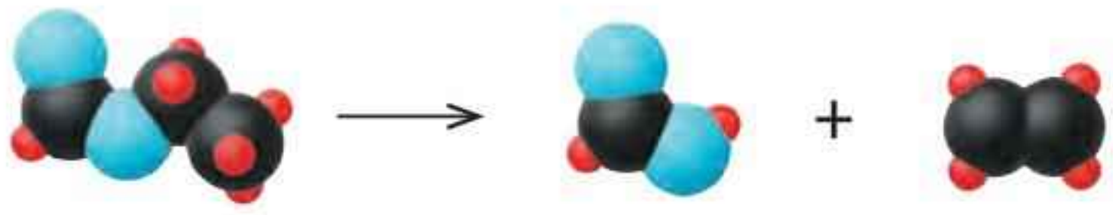
Obliczamy: $c_t / 3 = 10^{-0{,}477} = 0{,}334$, stąd: $c_t = 1$ mol/dm^3.

Odpowiedź: Stężenie molowe nadtlenku wodoru po upływie 19 godzin wynosiło 1 mol/dm^3.

WARTO WIEDZIEĆ

W kinetyce chemicznej stosuje się pojęcie: „cząsteczkowość reakcji", które odnosi się do liczby cząsteczek biorących udział w elementarnym procesie przemiany substratu w produkt. Przykładem reakcji jednocząsteczkowej może być rozkład mrówczanu etylu:

$$HCOOC_2H_5 \longrightarrow HCOOH + C_2H_4$$



▲ Schemat reakcji jednocząsteczkowej

cd.

Znanych jest wiele reakcji dwucząsteczkowych, np. synteza HI:

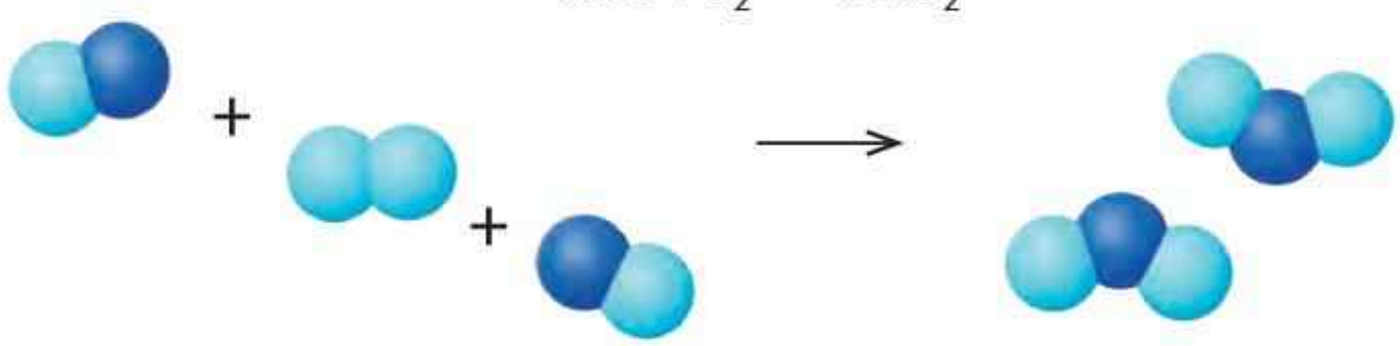
$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$$



▲ Schemat reakcji dwucząsteczkowej

Reakcje trójcząsteczkowe zdarzają się bardzo rzadko. Należy do nich np. reakcja:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$



▲ Schemat reakcji trójcząsteczkowej

PODSUMOWANIE

- **Równanie kinetyczne** ma postać: $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$, gdzie: v – szybkość reakcji, k – stała szybkości reakcji, x, y – rzędy reakcji względem substratów A i B.
- **Rząd reakcji** to suma wykładników potęg przy stężeniach substratów w równaniu kinetycznym. Wyznacza się go doświadczalnie.
- **W reakcjach pierwszego rzędu okres półtrwania** (czas, po którym stężenie substratu maleje dwukrotnie) nie zależy od początkowego stężenia substratu.

PYTANIA I ZADANIA

1. Badano szybkość reakcji, która przebiega zgodnie z równaniem:

$$2\,N_2O_{5(g)} \longrightarrow 4\,NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

W tabeli zapisano wartości stężenia molowego N_2O_5 w zależności od czasu.

Czas, s	0	100	200	300	400	500	600	700
$[N_2O_5]$, mol/dm^3	0,0200	0,0169	0,0142	0,0120	0,0101	0,0086	0,0072	0,0061

Narysuj w zeszycie na jednym wykresie krzywe zależności stężeń molowych N_2O_5, NO_2 i O_2 od czasu trwania reakcji. Wyznacz wartość okresu półtrwania N_2O_5.

2. Badania wykazały, że szybkość reakcji między substratami X i Y nie zmienia się, gdy wzrasta stężenie substratu X, ale wzrasta czterokrotnie, gdy stężenie początkowe substratu Y zwiększa się dwa razy. Określ rząd reakcji względem każdego z substratów i napisz w zeszycie równanie kinetyczne tej reakcji.

3. Oblicz, jak zmieni się szybkość reakcji opisanej równaniem kinetycznym $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ względem szybkości początkowej, jeżeli stężenie A wzrośnie trzykrotnie, a stężenie B zmaleje czterokrotnie.



39. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych

- Zależność szybkości reakcji od temperatury
- Reguła van't Hoffa
- Energia aktywacji
- Równanie Arrheniusa

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o wpływie różnych czynników na szybkość reakcji.

Zależność szybkości reakcji od temperatury

Jeden z wniosków z doświadczenia 37.2 dotyczył wzrostu szybkości reakcji po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej. Podwyższenie temperatury jest często stosowaną metodą przyspieszania reakcji chemicznych – zarówno w laboratoriach, jak i w przemyśle.

Zjawisko wpływu temperatury na szybkość przemian chemicznych jest znane również z życia codziennego. Powszechne stosowanie lodówek i zamrażarek umożliwia dłuższe przechowywanie artykułów spożywczych. W niskiej temperaturze niekorzystne procesy chemiczne związane z psuciem się żywności, takie jak np. hydroliza tłuszczów lub fermentacja cukrów, są bardzo spowolnione.

Wszystkie te doświadczenia i obserwacje prowadzą do wniosku, że podwyższenie temperatury przyspiesza przemiany chemiczne. W końcu XIX w. holenderski chemik J. van't Hoff na podstawie wyników swoich eksperymentów sformułował ogólną regułę.



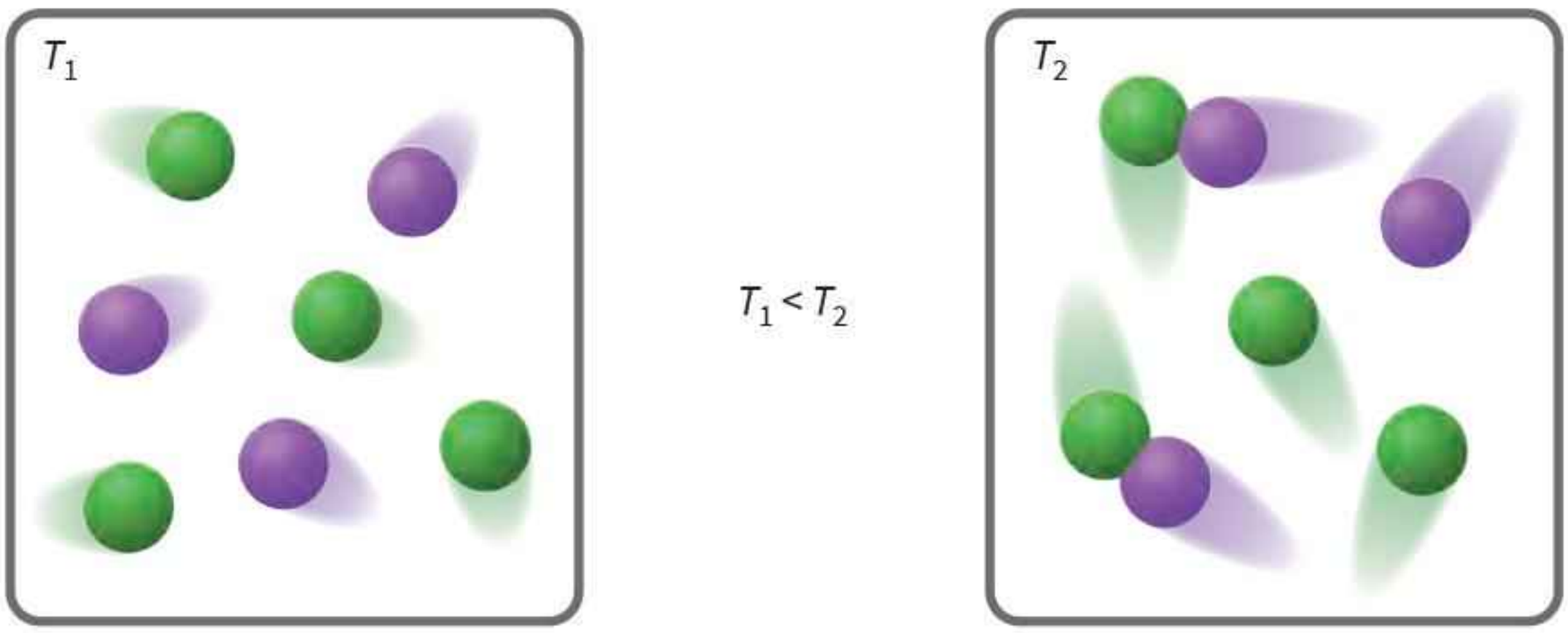
▲ Reakcja tlenku miedzi(II) z kwasem etanowym w 20 °C zachodzi bardzo wolno, a po ogrzaniu szybko otrzymuje się roztwór octanu miedzi(II)



▲ Mrożenie pozwala na konserwowanie żywności

Reguła van't Hoffa
Wzrost temperatury o 10 °C powoduje zwiększenie szybkości reakcji od dwóch do czterech razy.

Obecnie znanych jest sporo wyjątków, ale ta przybliżona reguła dobrze sprawdza się dla większości homogenicznych reakcji w niezbyt wysokiej temperaturze.
Jedną z przyczyn wzrostu szybkości reakcji po ogrzaniu mieszaniny substratów jest szybszy ruch cząstek w wyższej temperaturze, co sprawia, że **częstość ich zderzeń jest większa**.
Druga, nie mniej ważna przyczyna, to wzrost energii tych cząstek. Dzięki niemu **więcej jest zderzeń skutecznych**, czyli prowadzących do przemiany substratów w produkty.



▲ Wzrost temperatury powoduje, że cząstki substratów poruszają się szybciej i zwiększa się częstość ich zderzeń

Energia aktywacji

Zapis równań reakcji, taki jak np.

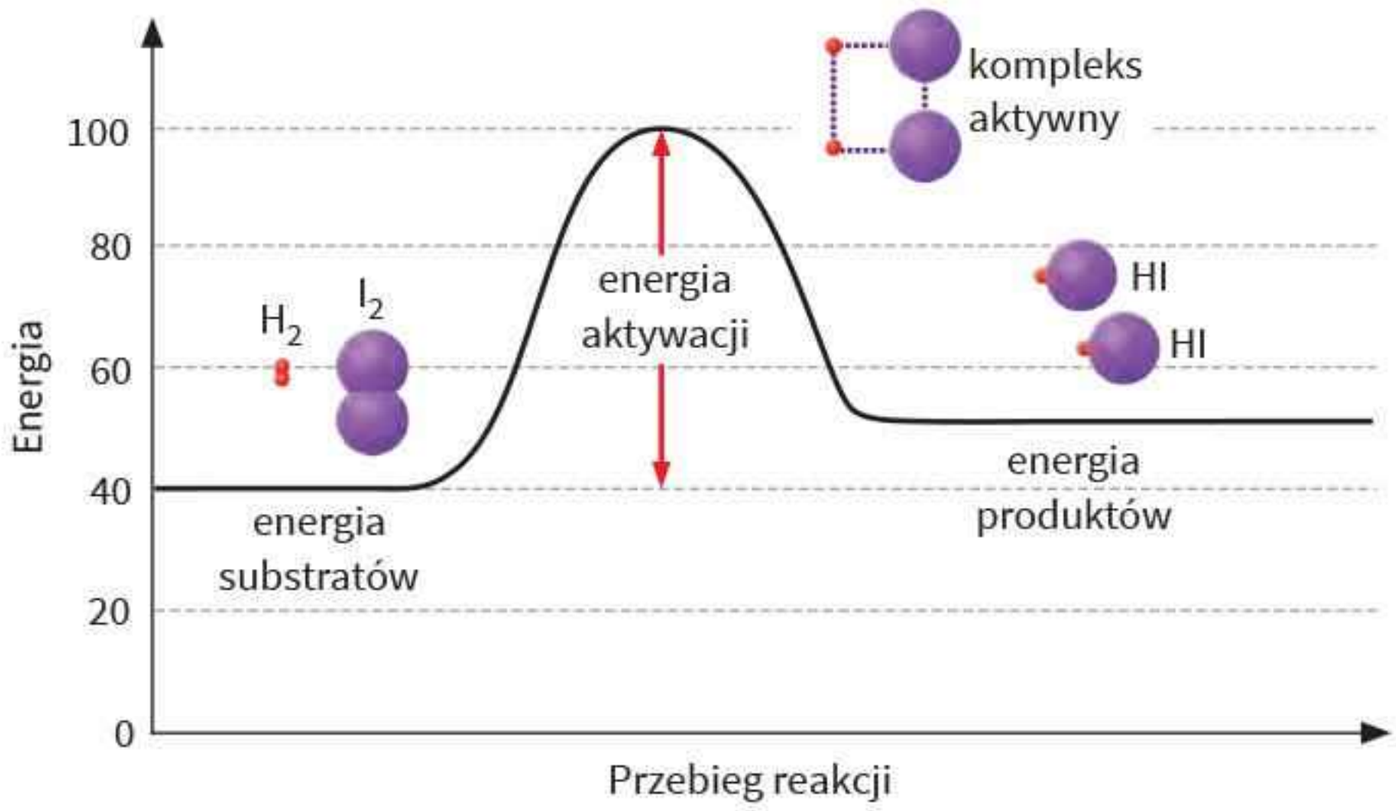
$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO \qquad \text{lub} \qquad H_2 + S \longrightarrow H_2S$$

jest trochę mylący, ponieważ pokazuje występowanie tlenu i wodoru w cząsteczkach dwuatomowych, ale nic nie mówi o powiązaniu atomów magnezu czy atomów siarki między sobą. Tymczasem wszystkie pierwiastki (z wyjątkiem gazów szlachetnych) w stanie wolnym tworzą kryształy metaliczne lub cząsteczki kowalencyjne. Jeżeli więc taki pierwiastek ma utworzyć związek chemiczny, wiązania między jego atomami muszą być zerwane. Dlatego do zapoczątkowania wielu reakcji chemicznych trzeba dostarczyć energii na sposób ciepła, czyli ogrzać reagenty.

Energia aktywacji (E_a) to energia niezbędna do zainicjowania reakcji chemicznej.

Wiązania między atomami substratów nie muszą być całkowicie zerwane już na pierwszym etapie reakcji. Często po pochłonięciu energii wzbudzone cząsteczki substratów, które zderzają się ze sobą, łączą się w tzw. **kompleks aktywny**.

W kompleksie aktywnym wiązania między takimi samymi atomami, które występowały w substratach, są „rozluźnione", a jednocześnie pojawiają się nowe wiązania między różnymi atomami.



▲ Zmiany energii reagentów podczas przebiegu reakcji

Na rysunku powyżej przedstawiony jest schemat syntezy jodowodoru z cząsteczek H_2 i I_2. Po pochłonięciu odpowiedniej porcji energii (E_a) cząsteczki wodoru i jodu tworzą kompleks aktywny, w którym jeszcze istnieją wiązania wodór–wodór i jod–jod, ale już pojawiają się nowe wiązania wodór–jod. Kompleks aktywny ma wysoką energię, więc jest nietrwały i rozpada się, głównie z utworzeniem cząsteczek jodowodoru (w pewnym stopniu zachodzi też rozpad na substraty, czyli H_2 i I_2):

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons \underset{\text{kompleks aktywny}}{[H_2I_2]} \longrightarrow 2\,HI$$

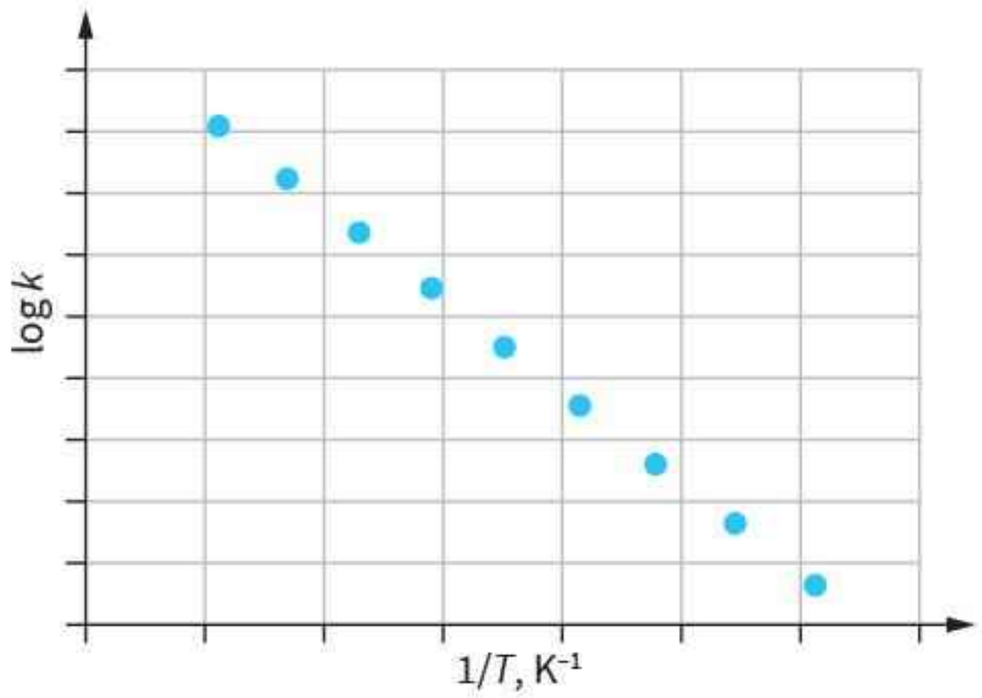
Równanie Arrheniusa

Od wartości energii aktywacji (E_a) zależy to, jak duży wpływ na stałą szybkości reakcji (k) ma temperatura (T). Zależność wiążąca te trzy wielkości została wyznaczona doświadczalnie i jest znana jako **równanie Arrheniusa** [areniusa]. Można je przedstawić w postaci logarytmicznej:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}3 \cdot RT}$$

gdzie:
A – stała charakterystyczna dla danej reakcji;
R – stała gazowa;
T – temperatura w skali Kelvina.
Równanie Arrheniusa pokazuje, że **podwyższenie temperatury powoduje wzrost stałej szybkości**, natomiast **im wyższa jest energia aktywacji, tym stała szybkości jest mniejsza, czyli reakcja zachodzi trudniej**. Dlatego energię aktywacji nazywa się też barierą energetyczną, która musi być pokonana, żeby reakcja zaszła.

W celu wyznaczenia wartości energii aktywacji danej reakcji bada się zależność jej stałej szybkości (k) od temperatury (T). Następnie sporządza się wykres, odkładając na osi x odwrotność temperatury w skali Kelvina ($1/T$), a na osi y $\log k$. Nachylenie otrzymanej w ten sposób prostej jest równe wartości $[-E_a / (2{,}3 \cdot R)]$. Dla większości znanych reakcji energia aktywacji zawiera się między 50 a 250 kJ/mol substratu.



▲ Zależność $\log k$ od $1/T$

PRZYKŁAD 39.1.

Badano zależność szybkości rozkładu pewnego związku organicznego od temperatury i uzyskane wyniki (wartości stałej szybkości reakcji) przedstawiono w tabeli.

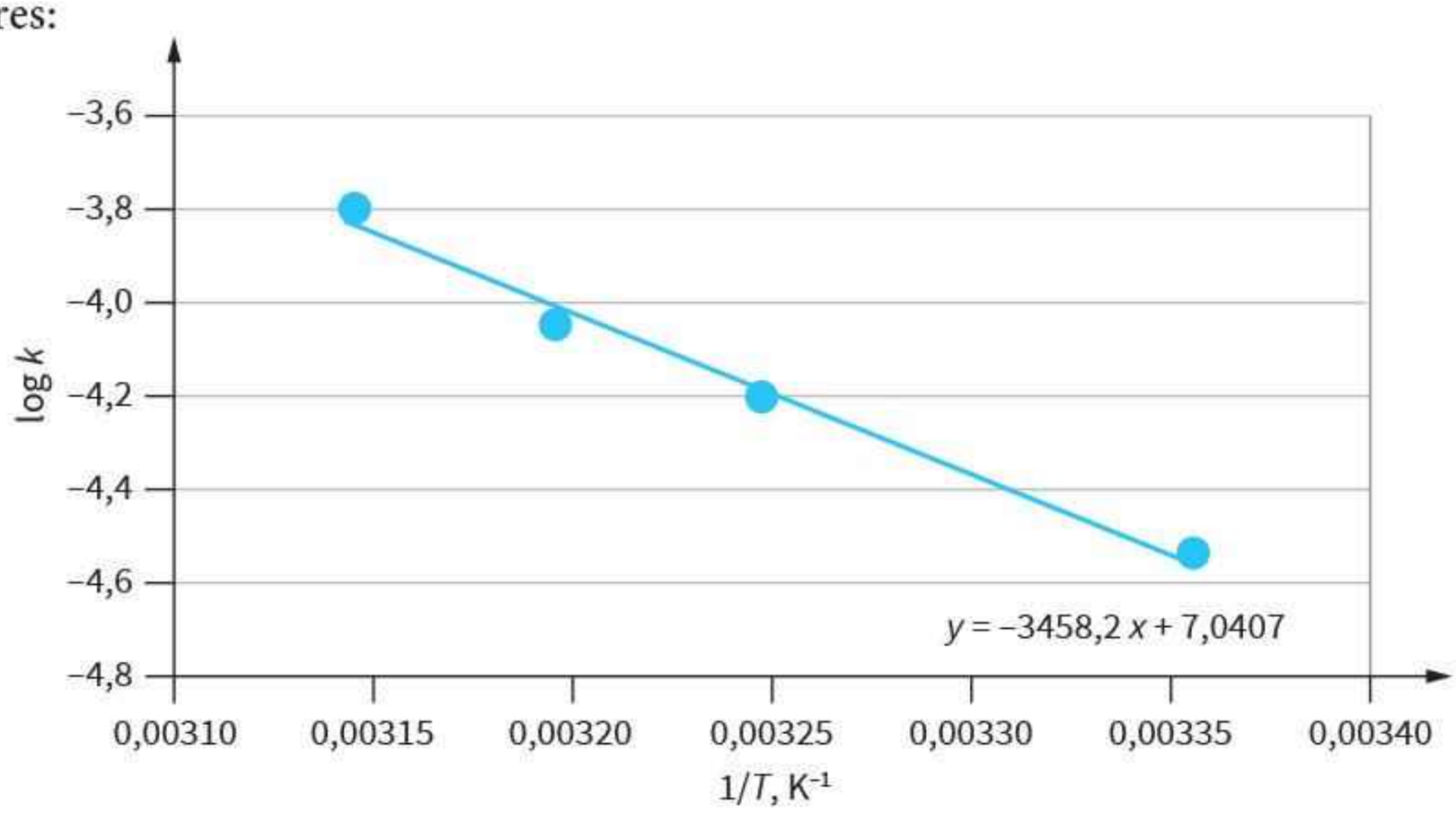
t, °C	$k \cdot 10^5$, s^{-1}
25	2,85
35	6,22
40	8,97
45	16,07

Skorzystaj z równania Arrheniusa i narysuj odpowiedni wykres, a następnie wyznacz wartość energii aktywacji badanej reakcji.

Temperaturę przedstawiamy w skali Kelvina i obliczamy wartości $1/T$. Następnie logarytmujemy wartości stałej szybkości reakcji.

t, °C	T, K	$1/T$, K^{-1}	$k \cdot 10^5$, s^{-1}	$\log k$
25	298	0,003356	2,85	–4,54516
35	308	0,003247	6,22	–4,20621
40	313	0,003195	8,97	–4,04721
45	318	0,003145	16,07	–3,79398

Wykres:



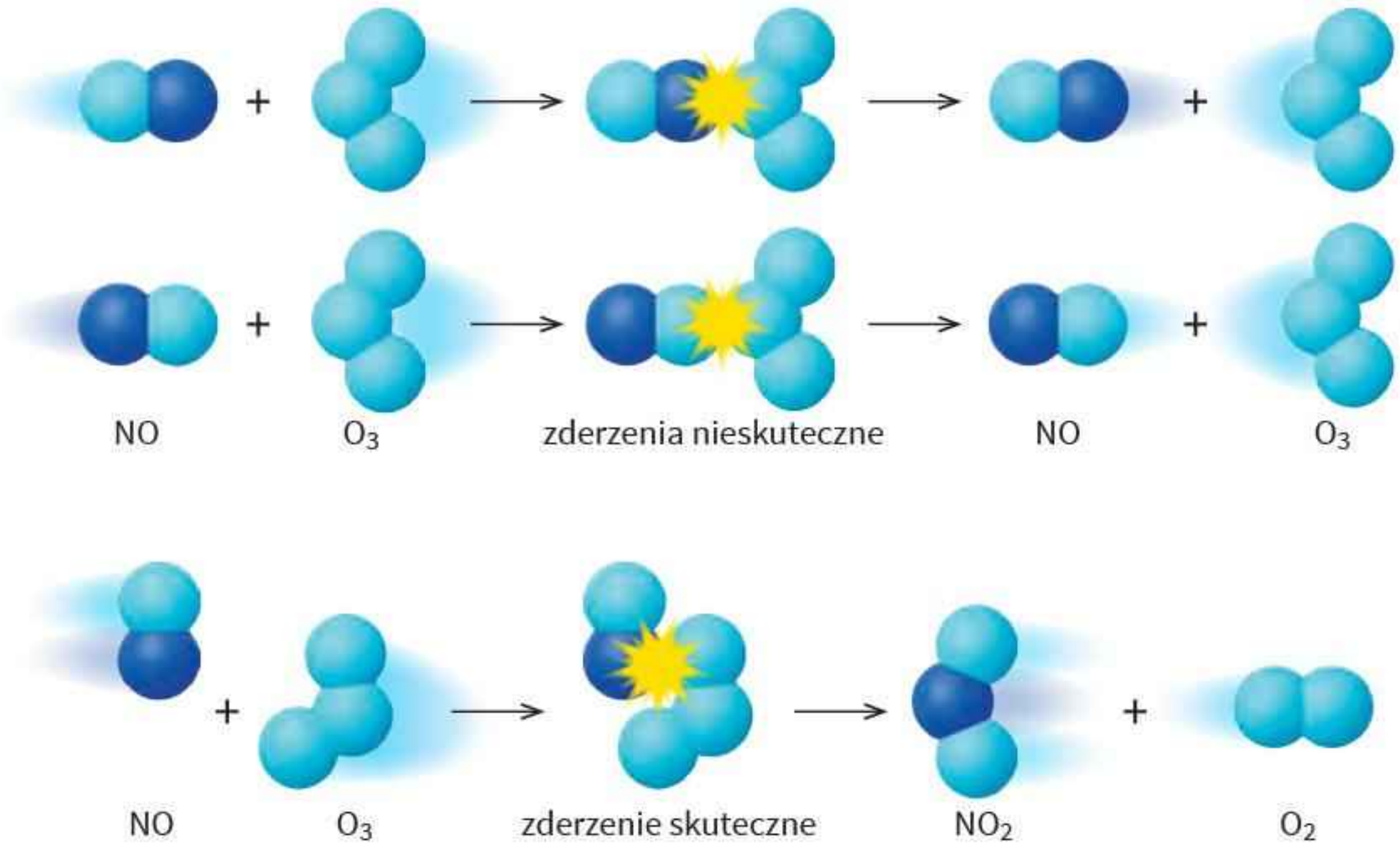
Z nachylenia prostej obliczamy wartość energii aktywacji:

$-3458{,}2\ \text{K} = -E_a / [2{,}3 \cdot 8{,}31\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)}]$, stąd: $E_a = 66\ \text{kJ/mol}$

Odpowiedź: Energia aktywacji badanej reakcji wynosi 66 kJ/mol.

WARTO WIEDZIEĆ

Wielkość oznaczona w równaniu Arrheniusa symbolem *A* jest nazywana czynnikiem częstości (lub czynnikiem przedwykładniczym, ponieważ równanie to najczęściej przedstawia się w postaci wykładniczej). W przypadku małych, prostych cząsteczek substratów wartość *A* jest w przybliżeniu proporcjonalna do całkowitej liczby zderzeń. Jeżeli cząsteczki są większe, o skuteczności ich zderzeń decyduje nie tylko odpowiednia energia, ale również wzajemne ustawienie. Dla takich substratów czynnik *A* ma mniejsze wartości.



▲ Skuteczne i nieskuteczne zderzenia cząsteczek NO i O_3

PODSUMOWANIE

- **Zgodnie z regułą van't Hoffa** wzrost temperatury o 10 °C w wielu reakcjach powoduje wzrost ich szybkości od dwóch do czterech razy.
- **Energia aktywacji** jest to energia niezbędna do zainicjowania reakcji.
- **Wartość energii aktywacji** można wyznaczyć z zależności stałej szybkości reakcji od temperatury.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj dwa przykłady procesów znanych z życia codziennego i dwa przykłady reakcji chemicznych, które można w widoczny sposób przyspieszyć przez ogrzewanie.
2. Wyjaśnij, na czym polega tworzenie kompleksu aktywnego.
3. W tabeli podane są wyniki badania kinetyki rozkładu jodowodoru w trzech wartościach temperatury. Na podstawie tych danych narysuj w zeszycie wykres zależności log *k* od odwrotności temperatury i oblicz wartość energii aktywacji tej reakcji.

Temperatura, *K*	Wartość *k*
550	$1{,}55 \cdot 10^{-7}$
650	$7{,}16 \cdot 10^{-5}$
750	$6{,}45 \cdot 10^{-3}$



40. Katalizatory

- Wpływ katalizatora na szybkość reakcji
- Mechanizm katalizy
- Rodzaje katalizatorów (katalizator homogeniczny i heterogeniczny)
- Inhibitory

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o działaniu katalizatorów.

Wpływ katalizatora na szybkość reakcji

Działanie katalizatora można zaobserwować w prostym doświadczeniu.

MnO_2
H_2O_2, 30 %

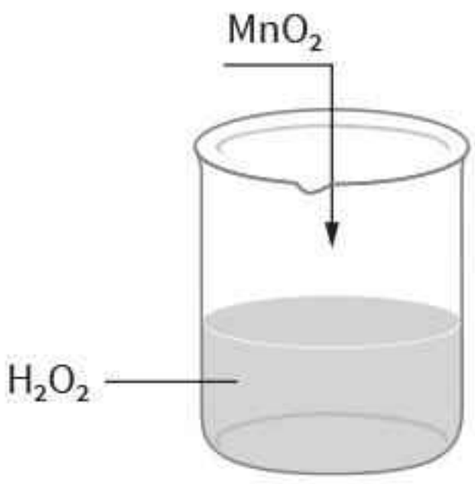
H_2O_2, 30 %

H_2O_2, 30 %

DOŚWIADCZENIE 40.1. Badanie działania katalizatora

Przygotowanie:
- wysoka zlewka;
- perhydrol (roztwór nadtlenku wodoru – H_2O_2 o stężeniu 30 %);
- MnO_2.

Wykonanie: Do zlewki wlewamy kilkanaście cm^3 perhydrolu, a po chwili wsypujemy trochę tlenku manganu(IV).





Obserwacje: Dodatek MnO_2 spowodował gwałtowne wydzielanie się gazu.

Wniosek: Tlenek manganu(IV) przyspiesza rozkład H_2O_2.

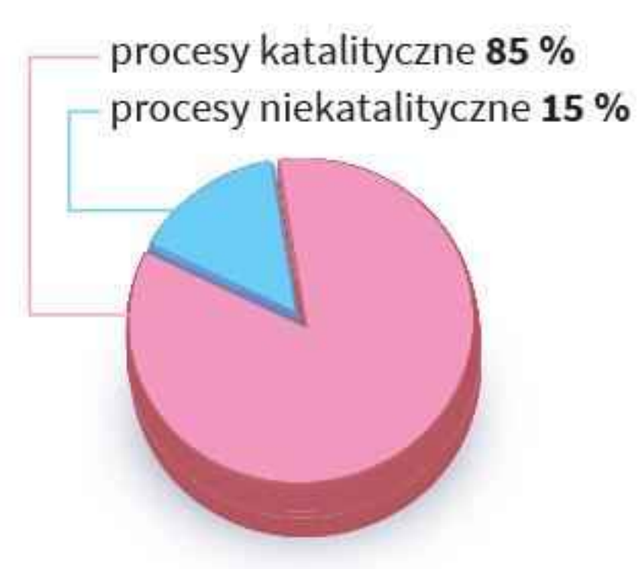
Masa tlenku manganu(IV) w przeprowadzonym doświadczeniu nie zmieniła się i związek ten nie uległ przemianie chemicznej, tylko katalizował rozkład H_2O_2 na tlen i wodę.

Katalizatory to substancje, które zwiększają szybkość reakcji chemicznych, ale się w nich nie zużywają.

Reakcja rozkładu H_2O_2 w obecności MnO_2:

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{\text{kat. } (MnO_2)} 2\,H_2O + O_2$$

Katalizatory stosowane są w wielu przemianach, zarówno w laboratoriach chemicznych, jak i w przemyśle, w procesach takich jak uwodornienie węglowodorów nienasyconych, estryfikacja, polimeryzacja itp. Tylko niewielki procent przemysłowych syntez chemicznych przebiega bez udziału katalizatorów.

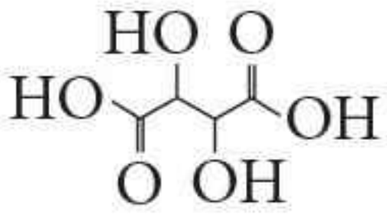


▲ Udział procesów katalitycznych w przemyśle chemicznym

Ponieważ katalizator nie jest „normalnym" reagentem, jego ilość nie wynika ze stechiometrii reakcji. Często dodatek substancji pełniącej funkcję katalityczną jest bardzo mały – a czasami są to nawet tzw. śladowe ilości.

Mechanizm katalizy

Działanie katalizatora dobrze ilustruje reakcja jonów winianowych z H_2O_2, która zachodzi zgodnie z równaniem:



▲ Wzór cząsteczki kwasu winowego

$$C_4H_4O_6^{2-} + 5\,H_2O_2 \longrightarrow 4\,CO_2\uparrow + 2\,OH^- + 6\,H_2O$$

Reakcję przyspiesza dodatek soli kobaltu(II), której roztwór ma barwę ciemnoróżową, pochodzącą od akwakompleksu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Żeby poprawnie zinterpretować wynik doświadczenia, należy jeszcze wiedzieć, że w roztworze zawierającym jony winianowe ($C_4H_4O_6^{2-}$), kobalt(III) tworzy kompleksy barwy zielonej.



H_2O_2, 30 %
$CoCl_2$



H_2O_2, 30 %



H_2O_2, 30 %



$CoCl_2$

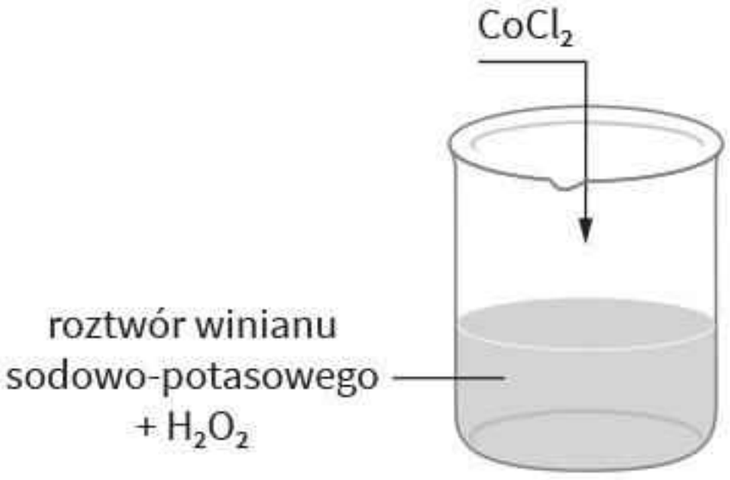


$CoCl_2$

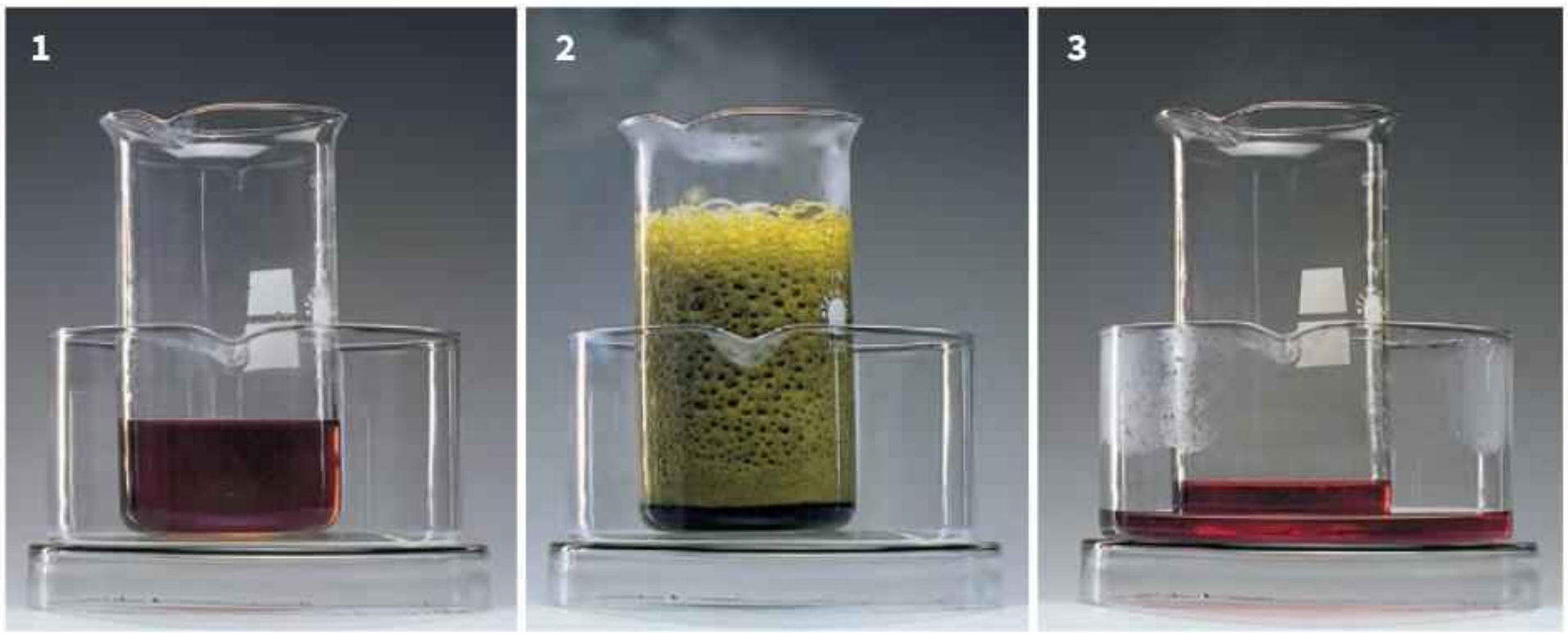
DOŚWIADCZENIE 40.2. Sposób działania katalizatora

Przygotowanie:

- wysoka zlewka o poj. 300 cm^3;
- cylinder miarowy;
- krystalizator;
- termometr;
- łaźnia wodna;
- roztwór $KNaC_4H_4O_6$ o stężeniu 2 mol/dm^3;
- perhydrol (roztwór H_2O_2 o stężeniu 30 %);
- roztwór $CoCl_2$ o stężeniu 0,1 mol/dm^3.



Wykonanie: Do wysokiej zlewki wlewamy 40 cm^3 roztworu winianu sodowo-potasowego i podgrzewamy go do temperatury ok. 60 °C. Zlewkę wstawiamy do krystalizatora i wlewamy do niej 15 cm^3 perhydrolu, a następnie dodajemy 5 cm^3 roztworu chlorku kobaltu(II).



Obserwacje: Mieszanina reakcyjna początkowo przybrała barwę różowoczerwoną (1). Gdy roztwór zaczął się pienić, jego barwa zmieniła się na zieloną (2), a po zakończeniu reakcji znów powrócił do barwy różowoczerwonej (3).

Wnioski: Początkowa i końcowa barwa mieszaniny reakcyjnej pochodzi od jonów kobaltu(II). Jony te katalizowały przemianę jonów winianowych w CO_2 w taki sposób, że kobalt podwyższał swój stopień utlenienia z II na III, a następnie obniżał z III na II.

Zachodzące reakcje można opisać uproszczonymi równaniami (z pominięciem ligandów w kompleksach kobaltu):

$$\underset{\text{różowe}}{2\,Co^{2+}} + H_2O_2 \longrightarrow \underset{\text{zielone}}{2\,Co^{3+}} + 2\,OH^-$$

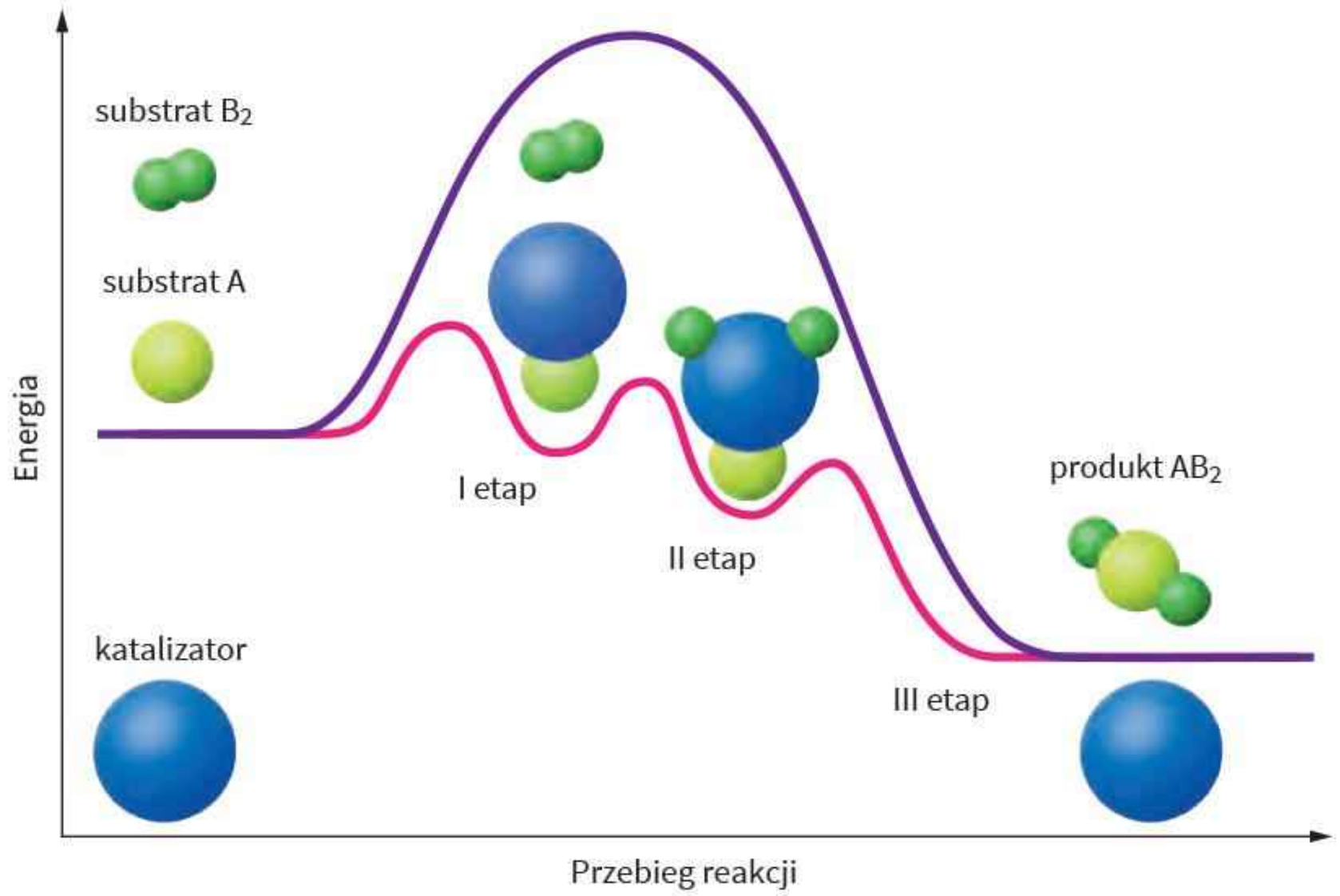
$$\underset{\text{zielone}}{10\,Co^{3+}} + C_4H_4O_6^{2-} + 8\,OH^- \longrightarrow \underset{\text{różowe}}{10\,Co^{2+}} + 4\,CO_2\uparrow + 6\,H_2O$$

Sumaryczne równanie całego procesu ma postać:

$$5\,H_2O_2 + C_4H_4O_6^{2-} \longrightarrow 4\,CO_2\uparrow + 6\,H_2O + 2\,OH^-$$

czyli jony kobaltu w nim nie występują. Przeprowadzone doświadczenie pokazuje, że katalizator (jony kobaltu) aktywnie uczestniczy w zachodzących przemianach, po czym powraca do stanu początkowego.

Reakcja z udziałem katalizatora jest bardziej złożona niż bez jego obecności, ale przebiega znacznie szybciej. Przyczyną tego jest niższa energia aktywacji reakcji katalizowanej niż reakcji bezpośredniej. Ilustruje to poniższy ogólny schemat powstawania związku AB_2 z substratów A i B_2.



▲ Schemat działania katalizatora w syntezie związku AB_2 z substratów A i B_2

Pierwszy etap polega na łączeniu się katalizatora z substratem A, później dołącza do nich substrat B, którego wiązanie B–B zostaje zerwane (drugi etap) i na końcu katalizator oddziela się od produktu AB_2 (trzeci etap). Wartość energii aktywacji ilustrują maksima na krzywych, a ich wysokość mierzy się od poziomu energii substratów każdego etapu. Najwyższe maksimum wykazuje krzywa, która odpowiada reakcji bez katalizatora.

Obniżenie energii aktywacji powoduje wzrost szybkości reakcji.

Rodzaje katalizatorów

Katalizatory mogą być gazami, cieczami lub ciałami stałymi. Niektóre z nich tworzą z reagentami mieszaniny jednorodne, a inne występują jako oddzielna faza – tak jak to miało miejsce w przeprowadzonym doświadczeniu 40.1 z H_2O_2 i MnO_2. Dlatego **procesy katalizy dzieli się na homogeniczne i heterogeniczne**.

Kataliza homogeniczna może zachodzić w fazie gazowej lub ciekłej. Na przykład reakcję utlenienia gazowego tlenku siarki(IV) do tlenku siarki(VI) katalizuje minimalny dodatek tlenku azotu(IV), również będącego gazem:

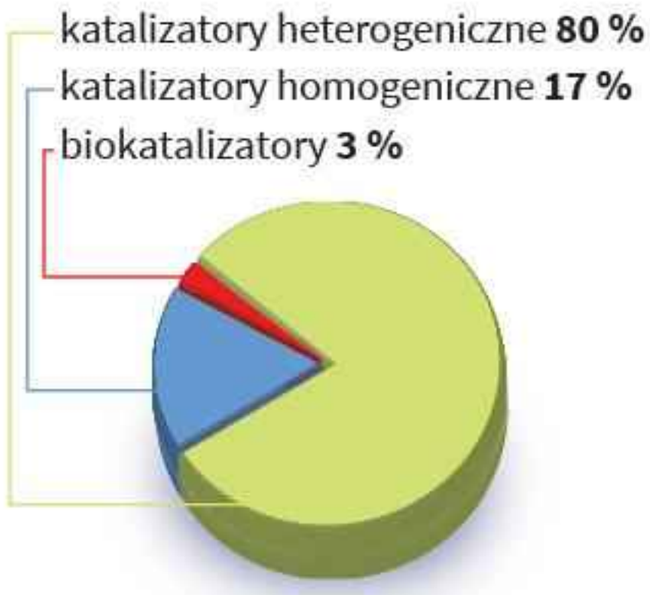
$$2\,SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO_2} 2\,SO_3$$

Estryfikacja jest reakcją zachodzącą w fazie ciekłej, zwykle między alkoholem a kwasem karboksylowym. Najczęściej stosowanym w niej katalizatorem homogenicznym jest H_2SO_4.

$$\text{alkohol} + \text{kwas} \xrightleftharpoons{H_2SO_4} \text{ester} + \text{woda}$$

Wadą katalizy homogenicznej jest konieczność usuwania katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, co nie zawsze jest łatwe. Jest to jedna z przyczyn powszechnego stosowania **katalizy heterogenicznej** w procesach przemysłowych.

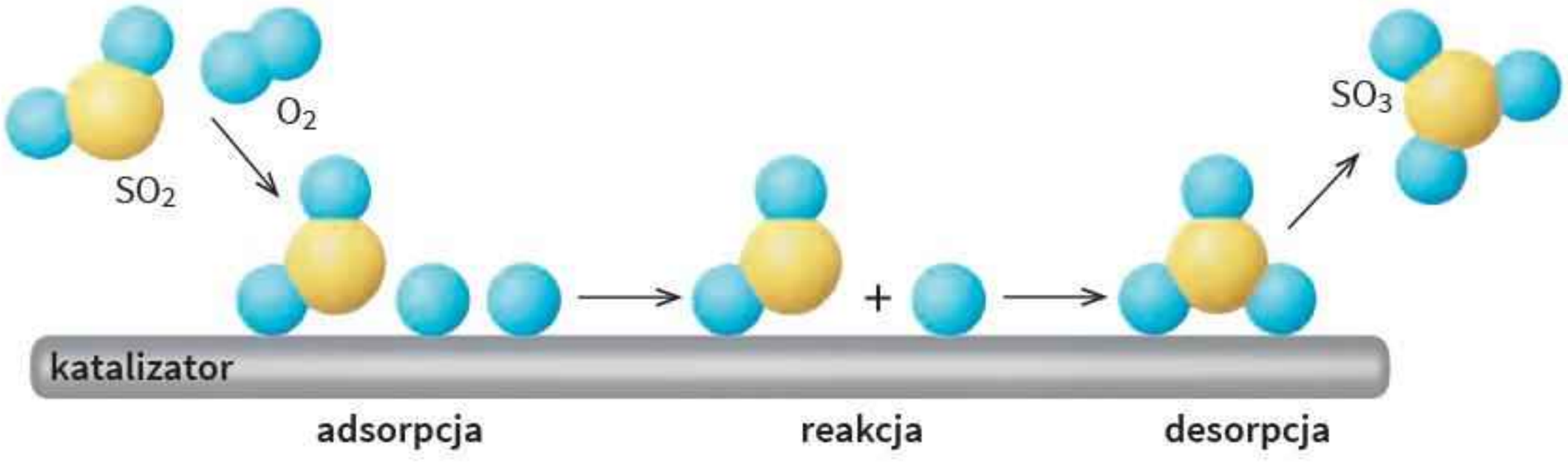
W katalizie heterogenicznej najczęściej stosuje się stałe katalizatory, takie jak metale lub ich tlenki, które przyspieszają reakcje przebiegające w fazie ciekłej lub gazowej. Na przykład nikiel jest najbardziej znanym katalizatorem reakcji uwodornienia alkenów.



▲ W przemyśle chemicznym najczęściej stosowane są katalizatory heterogeniczne

Procesy utleniania katalizuje m.in. tlenek wanadu(V), stosowany np. podczas reakcji SO_2 z tlenem. Ta reakcja stanowi jeden z etapów produkcji kwasu siarkowego(VI) i przebiega w tzw. aparacie kontaktowym, ponieważ stały katalizator nazywany jest też „kontaktem".

Bardzo ważnym stałym katalizatorem jest platyna, której obecność w układzie reakcyjnym przyspiesza wiele przemian zachodzących z udziałem wodoru, amoniaku, tlenków węgla itp.



▲ Schemat działania stałego katalizatora

Substraty osadzają się na powierzchni stałego katalizatora, co prowadzi do rozluźnienia lub zerwania występujących w nich wiązań i w efekcie do powstania produktu.
Jeszcze inny rodzaj katalizy stanowi **kataliza mikroheterogeniczna**, w której stały katalizator występuje w mieszaninie reakcyjnej w postaci zawiesiny, czyli tworzy fazę rozproszoną.
Najważniejszymi katalizatorami mikroheterogenicznymi są enzymy, czyli **biokatalizatory**.
Wszystkie omówione wyżej przykłady dotyczyły tzw. **katalizy dodatniej**. Tymczasem znanych jest wiele procesów chemicznych, które muszą być spowalniane, a nie przyspieszane. Zmniejszenie szybkości reakcji przez podwyższenie energii aktywacji nazywa się **katalizą ujemną**. Ten sposób spowalniania lub blokowania reakcji jest jednak rzadko stosowany. Częściej zapobiega się niekorzystnym przemianom przez wprowadzanie dodatkowych reagentów, które się w tych procesach zużywają, więc nie są „ujemnymi katalizatorami". Na przykład chloroform pod wpływem tlenu z powietrza w obecności światła ulega przemianie w silnie trujący fosgen:

$$\underset{\text{chloroform}}{2\,CHCl_3} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{fosgen}}{2\,COCl_2} + 2\,HCl$$

Reakcji tej zapobiega niewielki dodatek etanolu, który jest substratem konkurencyjnej przemiany.

Spowalnianie lub blokowanie reakcji chemicznej jest nazywane **inhibicją**, a substancje stosowane w takich celach to **inhibitory**.

Znanych jest wiele rodzajów inhibitorów, np. do zapobiegania korozji metali stosuje się zarówno inhibitory ciekłe (w instalacjach grzewczych), jak i stałe, stanowiące powłokę ochronną.



▲ Inhibitor pokrywa powierzchnię metalu i chroni go przed korozją

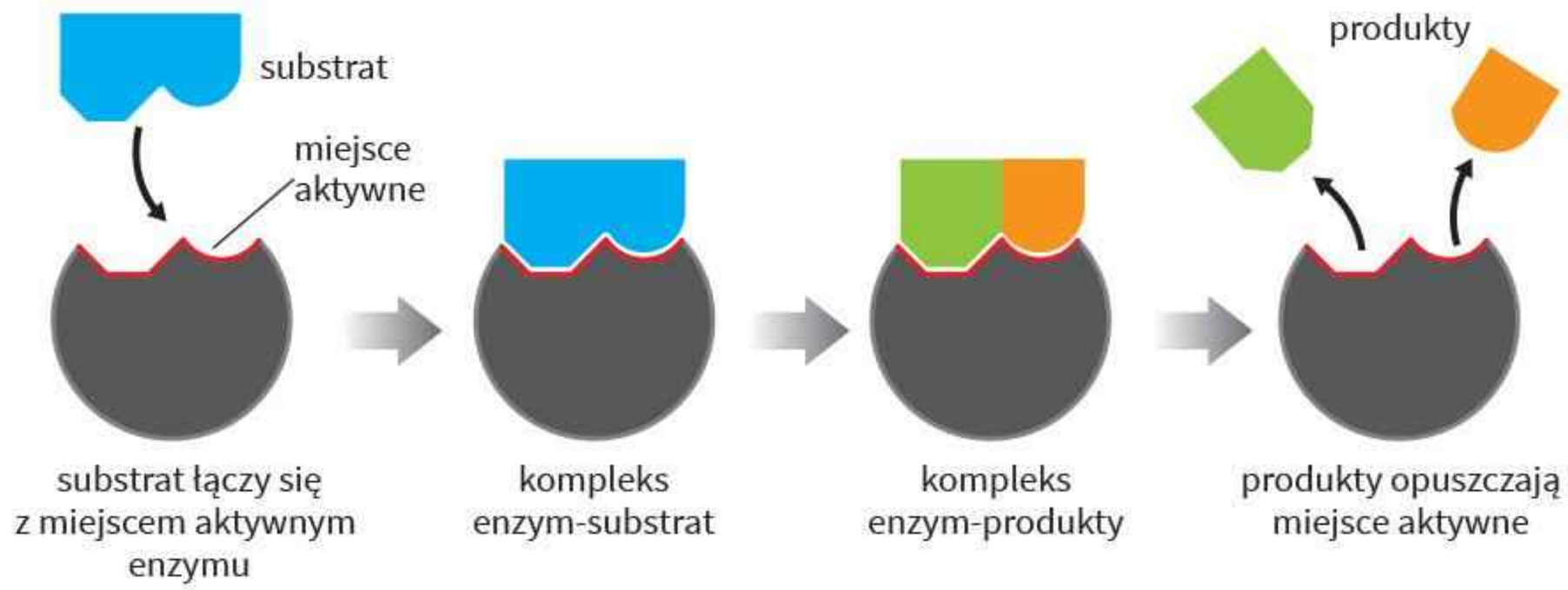
WARTO WIEDZIEĆ

W samochodowych katalizatorach spalin substancją czynną może być np. platyna lub rod. Metale te katalizują kilka różnych reakcji: utlenianie węglowodorów oraz CO do CO_2 i H_2O, redukcję tlenków azotu do wolnego azotu itp.

W przeciwieństwie do katalizatorów chemicznych większość biokatalizatorów jest niezwykle specyficzna – dany enzym katalizuje tylko określoną przemianę i w dodatku jest wrażliwy na strukturę substratu. Nawet najmniejsze jej zmiany mogą skutkować brakiem aktywności enzymu.



▲ Tłumik samochodowy z katalizatorem spalania



▲ Mechanizm działania enzymu

PODSUMOWANIE

- **Katalizator** jest to substancja, która powoduje wzrost szybkości reakcji, ponieważ obniża energię aktywacji.
- **Katalizator** bierze udział tylko w pośrednim stadium reakcji, więc się w niej nie zużywa.
- **Inhibitory to** substancje, które spowalniają reakcje chemiczne.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podaj po dwa przykłady znanych ci reakcji, w których stosuje się katalizę homogeniczną oraz heterogeniczną.
2. Podczas pewnego procesu przemysłowego zachodzi reakcja, której etapy są opisane równaniami:

$$SO_2 + V_2O_5 \longrightarrow SO_3 + V_2O_4 \qquad \text{i} \qquad 2\,V_2O_4 + O_2 \longrightarrow 2\,V_2O_5$$

   Napisz w zeszycie sumaryczne równanie tej reakcji. Podaj wzór katalizatora i określ rodzaj tej katalizy.
3. Wyszukaj w dostępnych źródłach przykłady procesu biochemicznego, w którym inhibitor odgrywa pozytywną rolę.



41. Efekty energetyczne przemian chemicznych

- Układ i otoczenie
- Energia wewnętrzna
- Energia wiązań chemicznych
- Zmiana energii reagentów podczas przebiegu reakcji
- Reakcje egzoenergetyczne i endoenergetyczne

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o reakcjach egzotermicznych i reakcjach endotermicznych.

Układ i otoczenie

Każdy obiekt lub zespół obiektów, które obserwujemy, badamy czy opisujemy, można nazwać „układem", a wszystko, co znajduje się poza nim (zwykle w najbliższym sąsiedztwie) – jego „otoczeniem".

Dla chemika układem jest najczęściej naczynie z reagentami, w którym zachodzą procesy chemiczne. Naczynia te mogą być różne, bo różnią się kształtem, materiałem, z którego są wykonane, i zastosowaniem. Od rodzaju naczynia zależy też możliwość oddziaływania układu z otoczeniem.



▲ Dla chemika „układem" jest zwykle mieszanina reakcyjna lub naczynie, w którym zachodzi reakcja

W celu usunięcia nadmiaru wody z roztworu stosuje się parownicę, która pobiera ciepło z ogrzewacza (lub palnika) i umożliwia odparowywanie rozpuszczalnika.
Jeżeli reagenty i rozpuszczalnik mają pozostawać w naczyniu przez cały czas trwania reakcji, stosuje się zamykane kolby. Kolbę zamkniętą korkiem można ochłodzić w zimnej wodzie, natomiast gdy potrzebne jest podwyższenie temperatury, stosuje się ogrzewacz i tzw. chłodnicę zwrotną. Pary wydostające się z kolby są skraplane w chłodnicy i zawracane do mieszaniny reakcyjnej.

Czasem też konieczne jest utrzymanie niskiej temperatury – np. żeby zapobiec niepożądanemu ogrzewaniu się substancji, stosuje się termosy.



▲ Zestaw do odparowywania wody



▲ Kolba z chłodnicą zwrotną

Typy układów

Układy różnią się możliwością oddziaływania z otoczeniem.



Układ otwarty
może wymieniać z otoczeniem materię i energię.



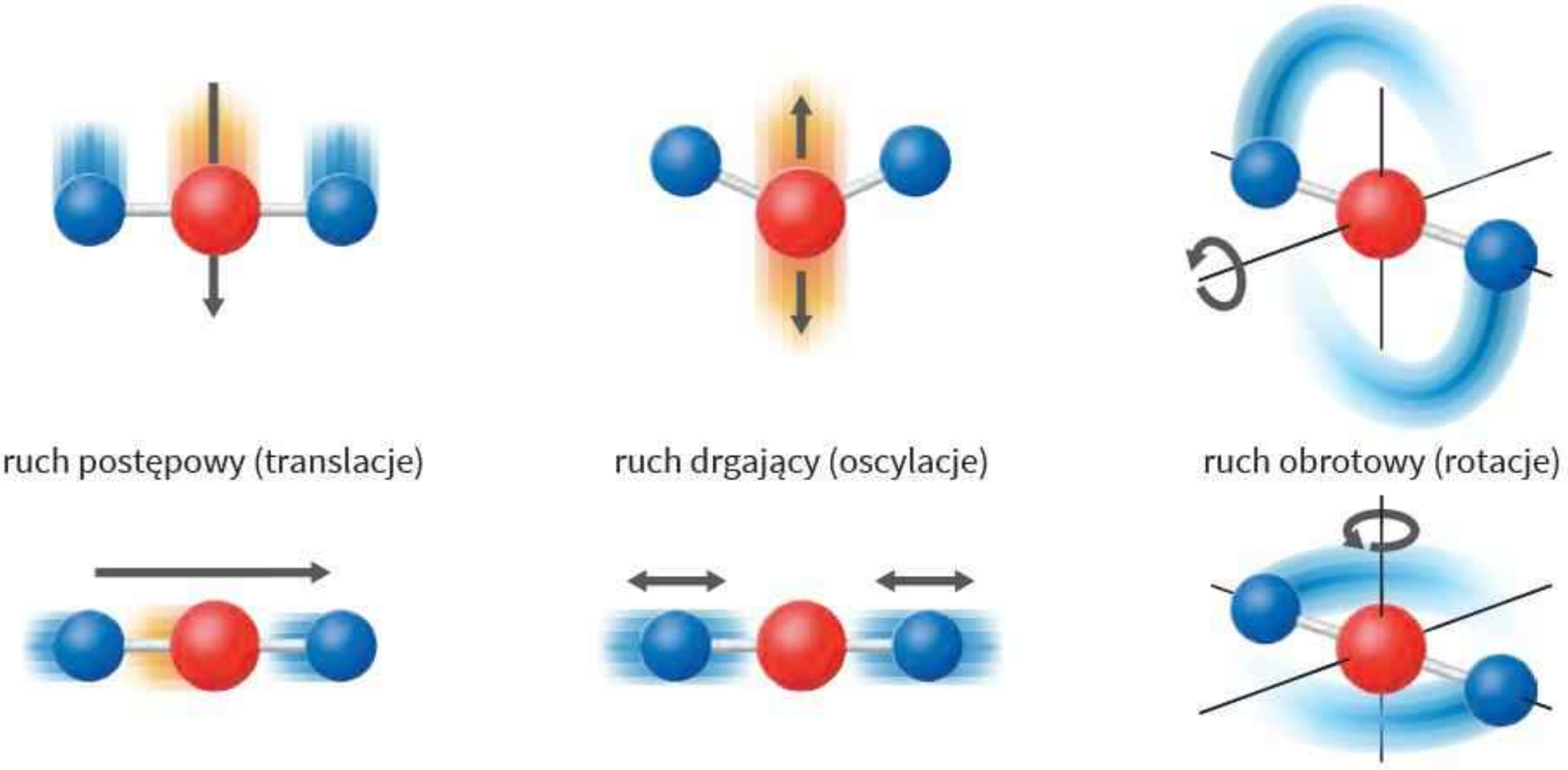
Układ zamknięty
ma możliwość wymiany wyłącznie energii.



Układ izolowany
nie wymienia z otoczeniem ani materii, ani energii.

Energia wewnętrzna

Jeżeli układ wymienia energię z otoczeniem, zmienia się jego energia wewnętrzna. Łatwo można zaobserwować lub zmierzyć przyrost czy też spadek temperatury, ale energia kinetyczna cząstek (której miarą jest temperatura) stanowi tylko część całkowitej energii wewnętrznej układu.



▲ Energia kinetyczna cząsteczek jest sumą ich energii translacyjnej, rotacyjnej i oscylacyjnej

Energia wewnętrzna (*U*) jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek oraz ich energii wewnątrzcząsteczkowej, do której zalicza się m.in. energia wiązań chemicznych.

Cechą energii wewnętrznej jest niezależność jej wartości od drogi, jaką dany stan układu został osiągnięty. Dlatego ta wielkość jest zaliczana do tzw. funkcji stanu, zależnych tylko od parametrów stanu, takich jak temperatura, ciśnienie, ilość i rodzaj substancji tworzących układ.

Nie można doświadczalnie wyznaczyć bezwzględnej wartości energii wewnętrznej układu *U* – można wyznaczyć jedynie jej zmianę ΔU, czyli wartość energii, jaką układ wymienił z otoczeniem.

Energia wiązań chemicznych

W celu zainicjowania lub przyspieszenia reakcji chemicznej należy dostarczyć energię, ale przemiany chemiczne są również źródłami energii. Dotychczas podstawą polskiej energetyki jest proces spalania węgla, środki transportu czerpią energię ze spalania składników ropy naftowej, a wiele gospodarstw domowych i zakładów przemysłowych korzysta



▲ W gospodarstwach domowych często stosowane są kuchenki gazowe

z urządzeń grzewczych zasilanych gazem ziemnym. Głównym składnikiem tego gazu jest metan (CH_4), którego całkowite spalanie przebiega zgodnie z równaniem:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Żeby ta reakcja zaszła, muszą zostać zerwane wiązania w cząsteczkach substratów i utworzyć się nowe, w cząsteczkach produktów. **Zrywanie wiązań chemicznych wymaga nakładu energii, natomiast tworzeniu się nowych wiązań towarzyszy wydzielanie się energii.**

Efekt energetyczny danej przemiany chemicznej można oszacować na podstawie średnich wartości energii dysocjacji wiązań, zamieszczonych w tablicach chemicznych.

PRZYKŁAD 41.1.

Oszacuj, ile wynosi energia całkowitego spalania 1 mola metanu.

Obliczamy nakład energii niezbędny do przeprowadzenia 1 mola metanu i 2 moli tlenu (O_2) do postaci wolnych atomów. W tym celu muszą zostać zerwane cztery mole wiązań C–H i dwa mole podwójnych wiązań O=O. (Wiązania w cząsteczkach O_2 nie są typowymi wiązaniami podwójnymi, ale energia ich dysocjacji odpowiada takiej uproszczonej strukturze).

$$E_{\text{zużyta}} = \underbrace{1\text{ mol}}_{\substack{\text{liczba}\\ \text{moli}\\ \text{substancji}}} \cdot \underbrace{4}_{\substack{\text{liczba}\\ \text{wiązań}\\ \text{w cząsteczce}}} \cdot \underbrace{412\text{ kJ/mol}}_{\substack{\text{energia}\\ \text{dysocjacji}\\ \text{wiązania}}} + \underbrace{2\text{ mol}}_{\substack{\text{liczba}\\ \text{moli}\\ \text{substancji}}} \cdot \underbrace{1}_{\substack{\text{liczba}\\ \text{wiązań}\\ \text{w cząsteczce}}} \cdot \underbrace{494\text{ kJ/mol}}_{\substack{\text{energia}\\ \text{dysocjacji}\\ \text{wiązania}}} = 2636\text{ kJ}$$

W analogiczny sposób możemy obliczyć wartość energii wydzielanej podczas tworzenia się wiązań w jednym molu CO_2 i dwóch molach H_2O. W tych cząsteczkach występują dwa podwójne wiązania C=O i dwa wiązania O–H.

$$E_{\text{wydzielona}} = 1\text{ mol} \cdot 2 \cdot 715\text{ kJ/mol} + 2\text{ mol} \cdot 2 \cdot 460\text{ kJ/mol} = 3270\text{ kJ}$$

Jak widać, energia wydzielona ma wyższą wartość niż zużyta i zysk energetyczny wynosi:

$$E_{\text{uzyskana}} = E_{\text{wydzielona}} - E_{\text{zużyta}} = 3270\text{ kJ} - 2636\text{ kJ} = 634\text{ kJ}$$

Odpowiedź: Podczas spalania 1 mola metanu wydziela się 634 kJ energii.

PRZYKŁAD 41.2.

Oszacuj, jaki jest efekt energetyczny uwodornienia jednego mola etenu. Reakcja ta przebiega zgodnie z równaniem:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

Obliczamy nakład energii niezbędny do zerwania podwójnego wiązania węgiel–węgiel w molu etenu oraz wiązania H–H w molu wodoru:

$$E_{\text{zużyta}} = 1\text{ mol} \cdot 602\text{ kJ/mol} + 1\text{ mol} \cdot 432\text{ kJ/mol} = 1034\text{ kJ}$$

Obliczamy wartość energii wydzielonej podczas tworzenia pojedynczego wiązania C–C oraz dwóch wiązań C–H w molu etanu:

$$E_{\text{wydzielona}} = 1\text{ mol} \cdot 338\text{ kJ/mol} + 1\text{ mol} \cdot 2 \cdot 412\text{ kJ/mol} = 1162\text{ kJ}$$

Jak widać, energia wydzielona ma wyższą wartość niż zużyta i zysk energetyczny wynosi:

$$E_{\text{wydzielona}} - E_{\text{zużyta}} = 1162\text{ kJ} - 1034\text{ kJ} = 128\text{ kJ}$$

Odpowiedź: Podczas uwodornienia 1 mola etenu wydziela się 128 kJ energii.

Tabela 41.1. Średnie wartości energii wiązań

Średnie wartości energii wiązań, kJ/mol			
wiązania pojedyncze		wiązania podwójne	
C–H	412	O=O	494
C–C	338	C=C	602
H–H	432	C=O	715
O–H	460		

Należy zaznaczyć, że takie obliczenia są orientacyjne, ponieważ energia wiązania zależy nie tylko od rodzaju połączonych atomów, ale również od tego, w jakiej cząsteczce (lub jonie) występuje dane wiązanie. Na przykład energia potrzebna do zerwania wiązania C–H w różnych węglowodorach nie jest dokładnie taka sama i w tablicach chemicznych podawane są średnie wartości energii wiązań.

Zmiana energii reagentów podczas przebiegu reakcji

Wszelkie procesy, dzięki którym uzyskujemy energię, nie służą do jej wytwarzania, ale umożliwiają zamianę jednych form energii w inne, bardziej użyteczne.

Te same substancje, które powstają podczas spalania kopalin organicznych, czyli woda i CO_2, stanowią główne substraty w procesie fotosyntezy. Pod wpływem energii słonecznej z tych dwóch związków powstają inne, o mniej trwałych wiązaniach (głównie cukry), w których ta energia jest zmagazynowana.

Wobec tego produkty fotosyntezy oraz kopaliny organiczne mają wyższą energię wewnętrzną niż woda i CO_2.



▲ W procesie fotosyntezy z udziałem energii słonecznej z wody i CO_2 powstają złożone związki organiczne. Energia zmagazynowana w ich cząsteczkach jest uwalniana w procesach biochemicznych i podczas spalania paliw kopalnych

Energia wiązań chemicznych

Wysoka energia wiązania oznacza silne wiązanie, a cząsteczki, które mają silne wiązania, są trwałe, bo mają niską energię. Zrywanie wiązań w trwałych cząsteczkach wymaga dużego nakładu energii.

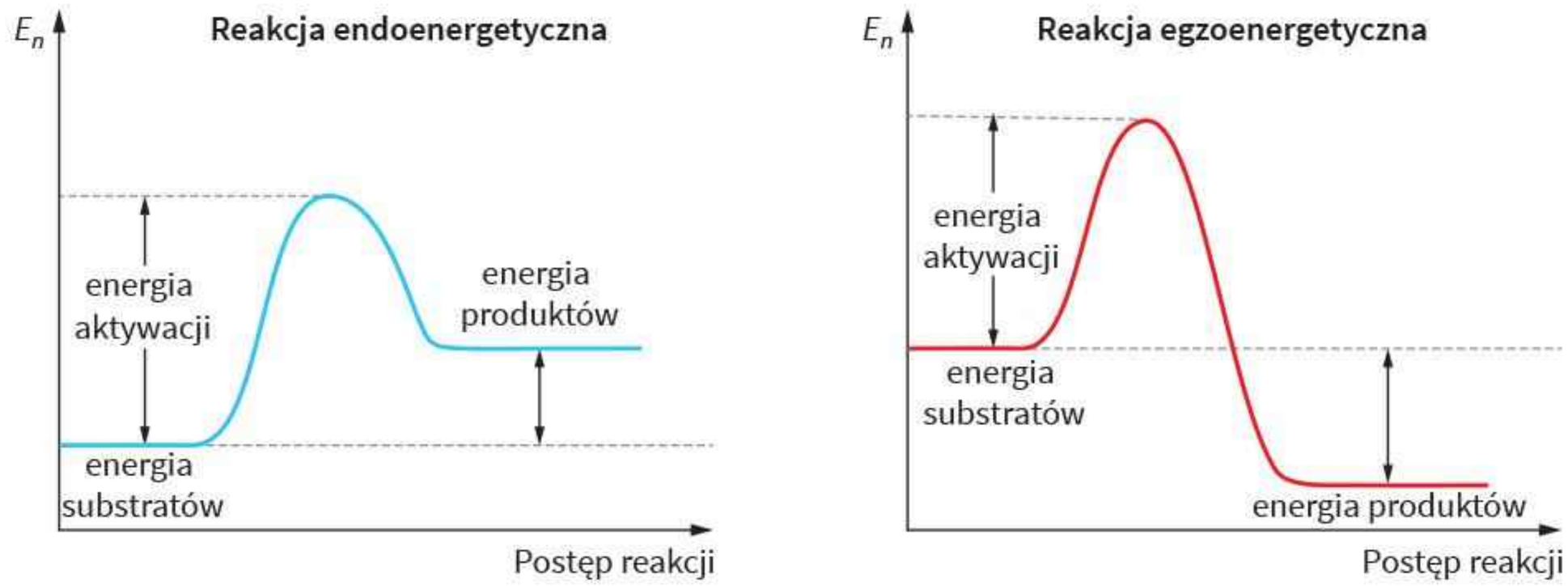
Para wodna
ma wyższą energię
niż woda, więc
parowanie wody jest endoenergetyczne.

Woda
ma niższą energię
niż para wodna, więc
skraplanie wody jest egzoenergetyczne.

Cukry powstające podczas fotosyntezy mają wyższą energię niż CO_2 i H_2O, więc **fotosynteza jest procesem endoenergetycznym**.

Wiązania chemiczne w cząsteczkach CO_2 i H_2O są silniejsze niż wiązania w cząsteczkach związków zawartych w paliwach kopalnych, dlatego **spalanie paliw jest egzoenergetyczne**.

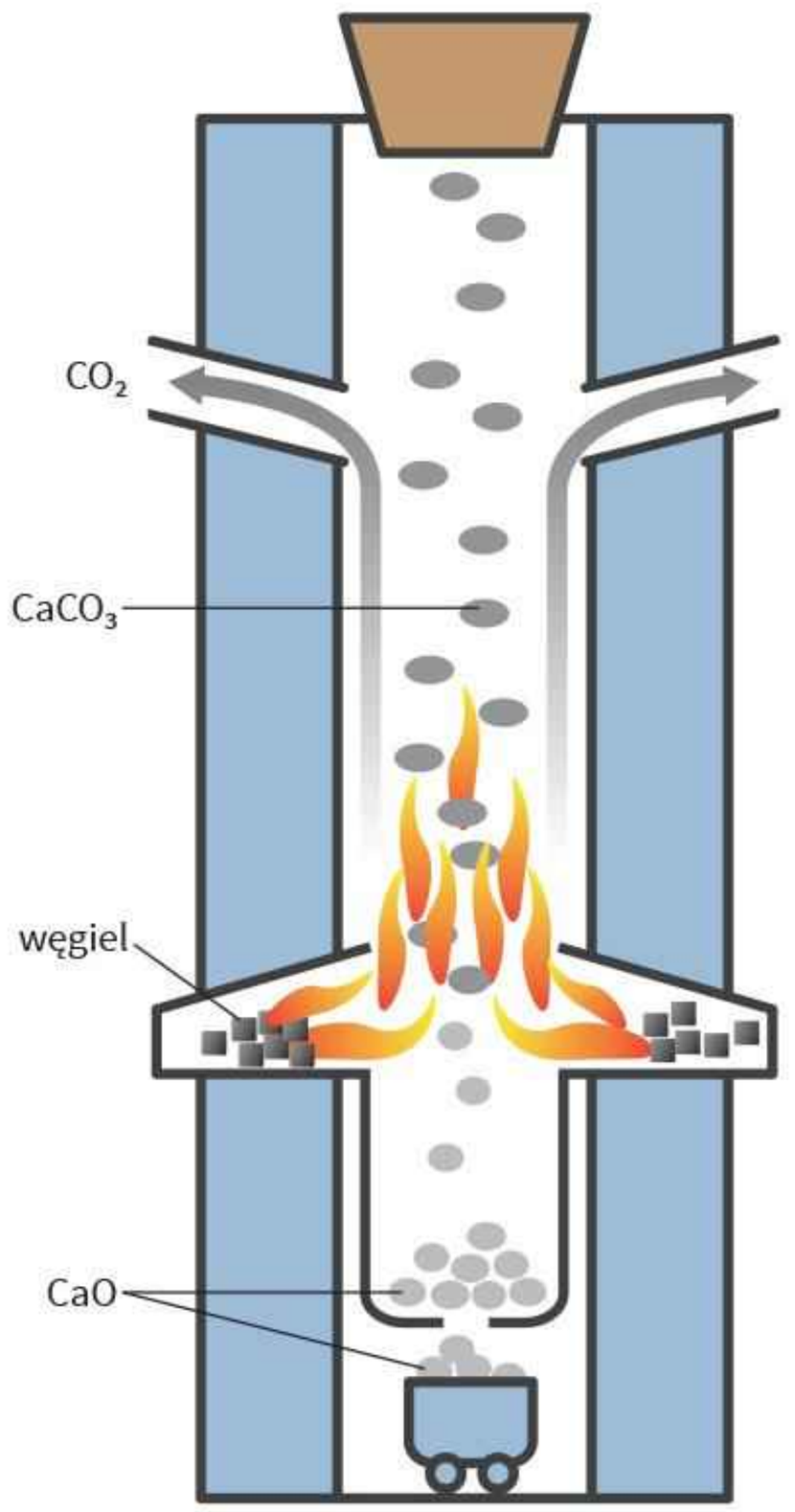
Reakcje, w których energia substratów jest wyższa niż energia produktów, przebiegają z wydzieleniem energii i nazywamy je egzoenergetycznymi. Jeżeli energia produktów jest wyższa niż substratów, podczas reakcji pobierana jest energia z otoczenia i jest to proces endoenergetyczny.



▲ Wykresy zmian energii podczas przebiegu reakcji endoenergetycznej oraz egzoenergetycznej

Na rysunku pokazane są wykresy zmian energii podczas przebiegu reakcji endoenergetycznej oraz egzoenergetycznej. Jak widać, w każdej z tych reakcji musi być pokonana bariera energetyczna o wartości odpowiadającej energii aktywacji, ale w pierwszej z nich produkty mają wyższą energię niż substraty, a w drugiej niższą. Ponieważ w reakcjach egzoenergetycznych wydziela się ciepło i wzrasta temperatura układu, są one również nazywane **reakcjami egzotermicznymi**. Reakcje endoenergetyczne, przebiegające z pochłonięciem ciepła, a więc powodujące obniżenie temperatury, nazywamy **endotermicznymi**.

W wielu procesach przemysłowych energia uzyskana w reakcji egzoenergetycznej jest zużywana w celu przeprowadzenia reakcji endoenergetycznej. Na przykład podczas prażenia wapienia zachodzi egzotermiczne spalanie węgla, a następnie endotermiczny rozkład $CaCO_3$ na CaO (wapno palone) i CO_2.

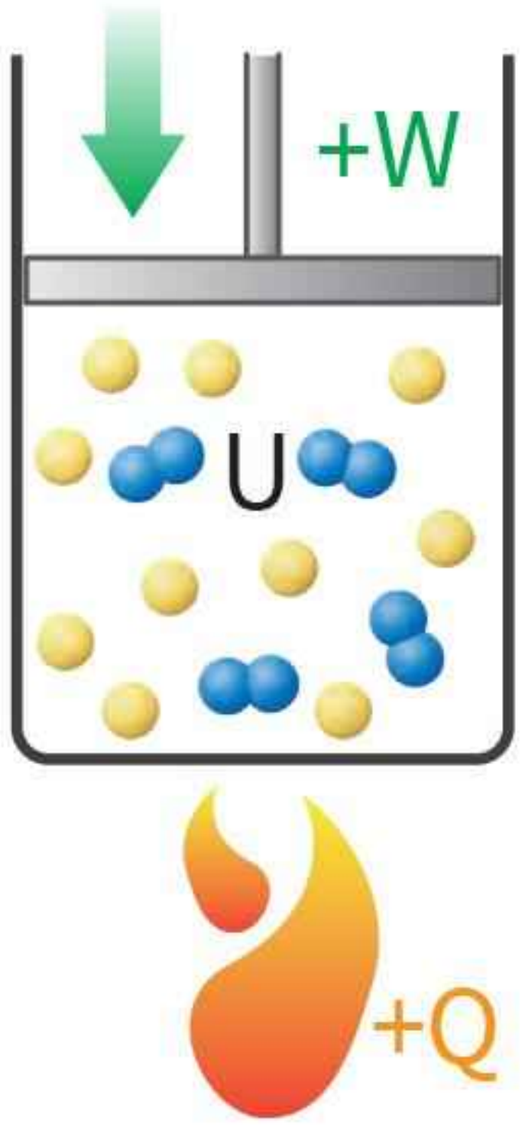


▲ W wapiennikach zachodzi egzotermiczna reakcja spalania węgla i endotermiczna reakcja rozkładu wapienia na tlenki

WARTO WIEDZIEĆ

Zgodnie z zasadą zachowania energii w układzie izolowanym energia wewnętrzna ma stałą wartość. W układzie zamkniętym energia wewnętrzna (U) może się zmieniać pod wpływem zewnętrznych czynników w sposób opisany przez I zasadę termodynamiki: $\Delta U = Q + W$, gdzie symbol Q oznacza ciepło, a W – pracę. Dodatnie znaki tych wielkości oznaczają pracę wykonaną na układzie (np. sprężenie gazu w naczyniu z tłokiem) oraz ciepło dostarczone do układu (ogrzanie naczynia). Jeżeli układ wykonuje pracę (np. gaz się rozpręża i przesuwa tłok) lub oddaje ciepło do otoczenia, Q i W mają wartości ujemne.

I zasada termodynamiki została sformułowana w połowie XIX w. przez niemieckiego lekarza i fizyka Juliusa R. von Mayera [fon mejera].



- Dodatni znak pracy ($+W$) i ciepła ($+Q$) oznacza, że energia układu wzrosła

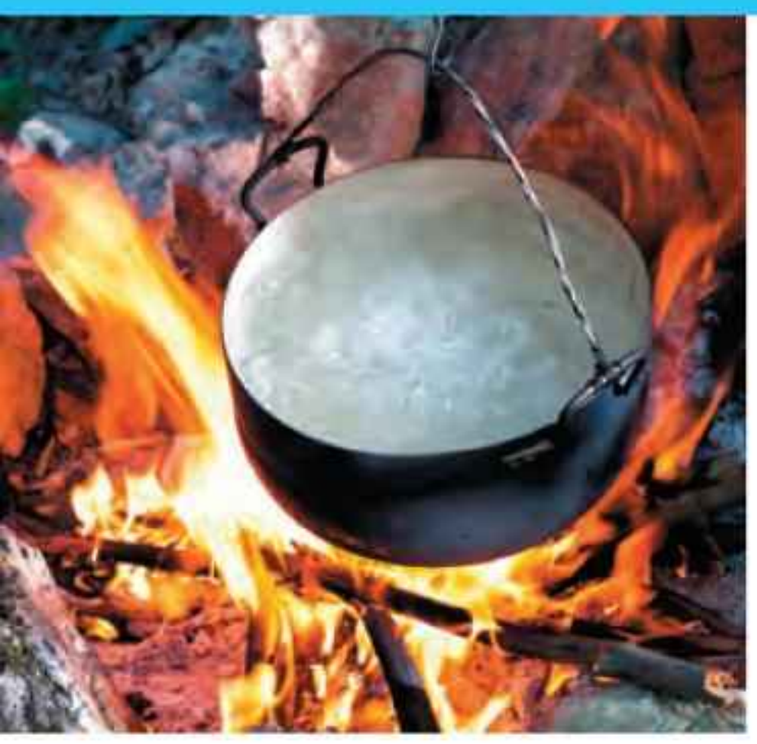
PODSUMOWANIE

- W zależności od możliwości oddziaływania z otoczeniem układ jest określany jako **otwarty** (gdy wymienia materię i energię), **zamknięty** (gdy wymienia tylko energię) lub **izolowany** (gdy nie wymienia materii ani energii).
- **Energia wewnętrzna** jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek oraz ich energii wewnątrzcząsteczkowej, do której zalicza się m.in. energia wiązań chemicznych.
- Reakcje, w których energia substratów jest wyższa niż energia produktów, przebiegają z wydzieleniem energii i nazywamy je **egzoenergetycznymi**. Jeżeli energia produktów jest wyższa niż substratów, podczas reakcji pobierana jest energia z otoczenia i jest to proces **endoenergetyczny**.

PYTANIA I ZADANIA

1. Wyjaśnij, co oznacza stwierdzenie „energia wewnętrzna jest funkcją stanu”.
2. Na podstawie wartości energii dysocjacji wiązań oceń, czy reakcja syntezy amoniaku przebiegająca zgodnie z równaniem: $N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$ jest egzo- czy endoenergetyczna.
3. Na podstawie wartości energii dysocjacji wiązań oszacuj wartość energii, która wydziela się podczas tworzenia 1 mola fluorowodoru z pierwiastków.

Wiązanie	Energia, kJ/mol
F–F	155
H–F	567
H–H	432
N≡N	942
N–H	387



42. Entalpia

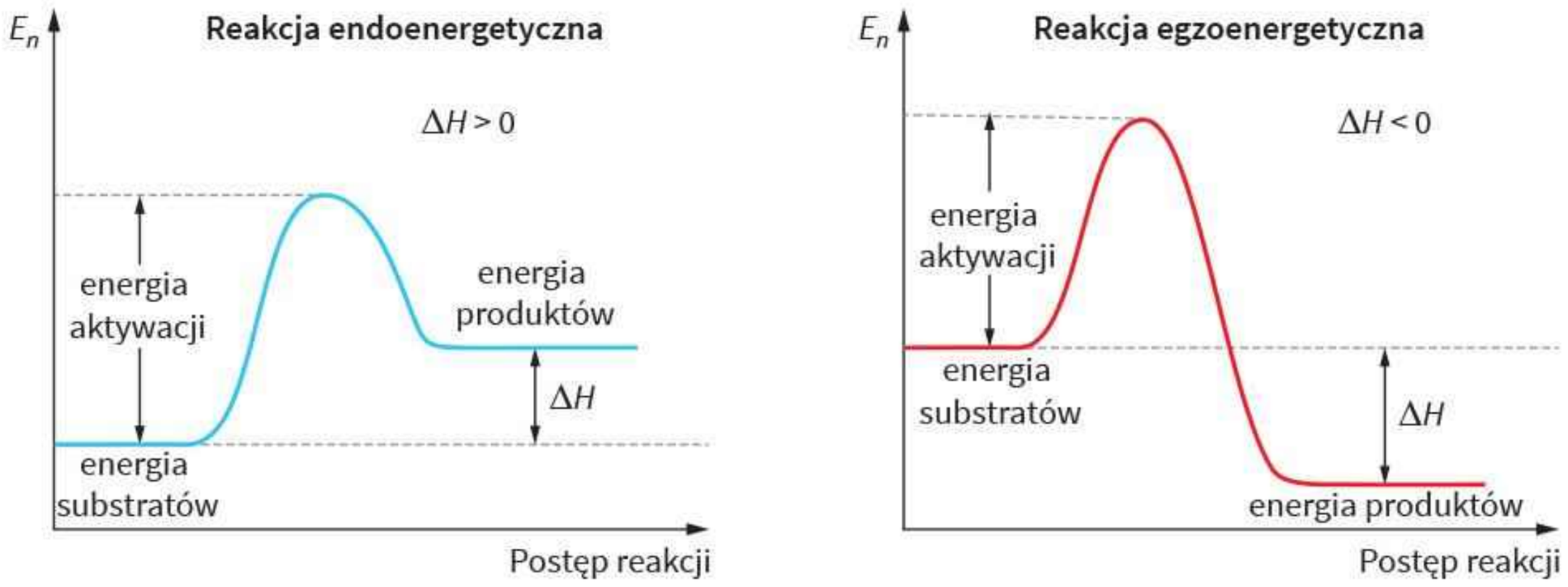
- Entalpia standardowa
- Entalpia rozpuszczania
- Entalpia przemian fazowych
- Prawo Hessa

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o reakcjach egzotermicznych i endotermicznych.

Entalpia standardowa

Większość przemian chemicznych prowadzonych w laboratoriach przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym, czyli w przybliżeniu w warunkach stałego ciśnienia. W takich eksperymentach ciepło wydzielone lub pochłonięte przez reagenty jest równe co do bezwzględnej wartości zmianie **entalpii** podczas danej reakcji. Entalpię oznacza się symbolem H, a jej zmianę podczas danego procesu symbolem ΔH.

Zmiana entalpii układu (ΔH) to ciepło pochłonięte lub wydzielone podczas reakcji w warunkach stałego ciśnienia. Gdy $p = \text{const}$, $\Delta H = E_{\text{produktów}} - E_{\text{substratów}}$.



▲ Zmiany energii podczas przebiegu reakcji endoenergetycznej i egzoenergetycznej

Jeżeli energia produktów jest wyższa niż substratów (reakcja endoenergetyczna), zmiana entalpii ma wartość dodatnią ($\Delta H > 0$), natomiast gdy podczas przemiany energia reagentów się obniża (reakcja egzoenergetyczna), zmiana entalpii reakcji jest ujemna ($\Delta H < 0$). W tablicach chemicznych można znaleźć wartości zmian entalpii określanych jako „standardowe entalpie molowe" procesów rozpuszczania substancji, spalania, tworzenia itp.

Entalpia standardowa, oznaczana symbolem $\Delta H°$, jest wyznaczana dla czystych substancji znajdujących się pod ciśnieniem 1000 hPa. Jednostką entalpii standardowej jest kJ/mol, czyli jej wartość odnosi się do przemiany 1 mola substancji.

Standardowa entalpia tworzenia pierwiastków w ich najtrwalszej formie równa jest zero. Oznacza to, że zerową entalpię mają np. gazowy wodór lub chlor, ciekły brom i stały glin lub żelazo. Przeprowadzenie pierwiastka w inny stan skupienia niż jest dla niego typowy w warunkach standardowych wiąże się z wymianą energii i wtedy już entalpia nie jest zerowa.

Entalpia rozpuszczania

Zmiany entalpii towarzyszą nie tylko przemianom chemicznym, ale również procesom fizykochemicznym, takim jak zmiany stanu skupienia, rozpuszczanie itp.



NaOH

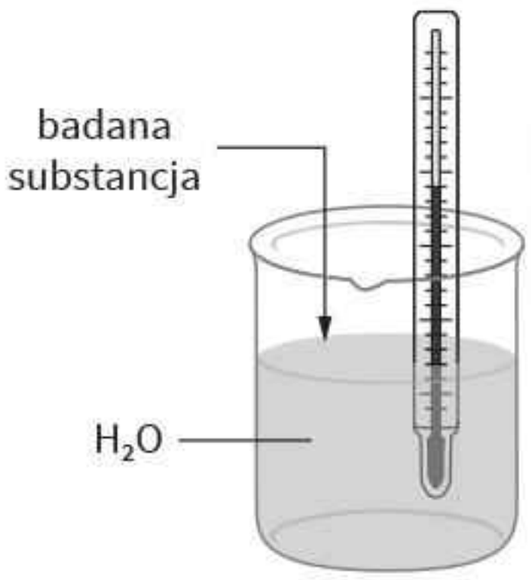


NH_4NO_3

DOŚWIADCZENIE 42.1. Porównanie entalpii rozpuszczania różnych substancji jonowych

Przygotowanie:

- trzy zlewki o poj. 250 cm^3;
- trzy szklane termometry;
- waga laboratoryjna;
- cylinder miarowy;
- woda destylowana;
- stały NaOH;
- stały NaCl;
- stały NH_4NO_3.





Wykonanie: Postawcie trzy zlewki na drewnianej desce (lub innej podstawce słabo przewodzącej ciepło), wlejcie po 100 cm^3 wody destylowanej i zmierzcie jej temperaturę. Do każdej zlewki wsypcie odważkę innej substancji o masie odpowiadającej 0,1 mola i delikatnie mieszajcie termometrem, obserwując jego wskazania. Zanotujcie tę wartość temperatury każdego roztworu, która najbardziej odbiega od początkowej temperatury wody.

Obserwacje: W roztworze NaOH temperatura wzrosła, w roztworze NH_4NO_3 obniżyła się, a w roztworze NaCl prawie się nie różniła od początkowej temperatury wody.

Wnioski: Entalpia rozpuszczania substancji jonowych w wodzie może mieć różne znaki i różne wartości: dla NaOH $\Delta H_{rozp.} < 0$, dla NH_4NO_3 $\Delta H_{rozp.} > 0$, a dla NaCl $\Delta H_{rozp.} \approx 0$.

Dane uzyskane w przeprowadzonym doświadczeniu pozwalają też na oszacowanie wartości entalpii rozpuszczania badanych substancji. Jeżeli założymy, że otrzymane roztwory mają ciepło właściwe takie jak woda (ok. 4,2 kJ/(kg·K)) i uwzględnimy masę wody (ok. 0,1 kg) oraz zanotowaną zmianę temperatury, możemy obliczyć, ile kJ ciepła zostało pobrane lub oddane podczas rozpuszczania 0,1 mola substancji. Obliczone wartości należy porównać z odpowiednimi danymi zamieszczonymi w tablicach chemicznych. Wartości entalpii rozpuszczania substancji jonowych są zróżnicowane, gdyż zależą od kilku czynników. Żeby substancja mogła przejść z fazy stałej do roztworu wodnego, muszą zostać zerwane:

– wiązania jonowe w sieci krystalicznej;
– oddziaływania międzycząsteczkowe łączące dipole wody.

Oba te procesy wymagają nakładu energii ($\Delta H > 0$), ale jednocześnie jony w roztworze ulegają hydratacji, czyli wiążą się z otaczającymi je cząsteczkami wody, co powoduje obniżenie energii układu ($\Delta H < 0$). W zależności od tego, który efekt przeważa, entalpia rozpuszczania jest dodatnia lub ujemna.

Tabela 42.1. Entalpia hydratacji wybranych jonów

Wartości standardowych molowych entalpii hydratacji jonów, kJ/mol			
kationy		aniony	
Na^+	−410	OH^-	−460
NH_4^+	−300	Cl^-	−380
		NO_3^-	−315

Dane te pokazują, że w badanych roztworach entalpia hydratacji ($-\Delta H$) zmieniała się w kolejności: $NaOH > NaCl > NH_4NO_3$.

Entalpia przemian fazowych

Standardowa entalpia topnienia substancji jest równa co do bezwzględnej wartości standardowej entalpii jej krzepnięcia, tylko ma przeciwny znak. Taka sama zależność wiąże standardowe entalpie parowania i skraplania.

PRZYKŁAD 42.1.

Oblicz, ile ciepła wydzieli się podczas skraplania 90 g pary wodnej, jeżeli standardowa entalpia parowania wody wynosi $\Delta H^\circ_{par.} = 44$ kJ/mol.

Obliczamy liczbę moli wody: $n_{H_2O} = \frac{m}{M_{H_2O}} = \frac{90\text{ g}}{18\text{ g/mol}} = 5\text{ mol}$.

Entalpia skraplania wody $\Delta H^\circ_{skrapl.} = -\Delta H^\circ_{par.} = -44$ kJ/mol, czyli szukana wartość $\Delta H = 5 \cdot (-44)\text{ kJ} = -220\text{ kJ}$.

Odpowiedź: Podczas skraplania 90 g pary wodnej wydzieli się 220 kJ ciepła.

Prawo Hessa

Pomiary ciepła wielu przemian chemicznych i fazowych doprowadziły w połowie XIX w. do sformułowania reguły zwanej prawem Hessa od nazwiska jej autora, rosyjskiego chemika i mineraloga Germana Hessa.

Prawo Hessa
Entalpia przemiany nie zależy od jej drogi, ale tylko od stanu początkowego i końcowego.

Treść prawa Hessa jest równoznaczna ze stwierdzeniem, że entalpia, tak samo jak energia wewnętrzna, jest funkcją stanu.
Niezależność entalpii od drogi prowadzącej od jednego stanu do drugiego jest bardzo istotna, gdyż pozwala wyznaczać wielkości, których nie da się bezpośrednio zmierzyć. Należą do nich m.in. entalpie tworzenia takich substancji jak węglowodory, które nie powstają w wyniku bezpośredniej syntezy z pierwiastków.

Stosunkowo łatwy jest natomiast pomiar ciepła spalania takich związków. Służą do tego **kalorymetry** z reaktorem, w którym iskra elektryczna inicjuje proces spalania badanej próbki. Wzrost temperatury wody otaczającej reaktor przelicza się na ciepło spalania danej substancji.

Tabela 42.2. Wartości standardowej entalpii spalania wybranych substancji

Substancja	$\Delta H^\circ_{sp.}$, kJ/mol
etan (C_2H_6)	–1560,5
propan (C_3H_8)	–2219,2
wodór (H_2)	–286
węgiel (C)	–393,5



▲ Schemat kalorymetru służącego do pomiaru ciepła spalania

Korzystanie z prawa Hessa polega na tym, że tworzy się ciąg reakcji alternatywnych do bezpośredniej syntezy, np. prowadzących od substratów do produktu przez reakcje spalania tych substratów i hipotetyczną reakcję odwrotną do spalania produktu. Cykl służący do wyznaczenia ciepła tworzenia etanu przedstawia poniższy schemat:

bezpośrednia synteza

$$2\,C + 3\,H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

reakcje spalania substratów

$$+ \qquad + \qquad +$$

$$2\,O_2 \qquad \tfrac{3}{2}\,O_2 \qquad \tfrac{7}{2}\,O_2$$

hipotetyczna reakcja odwrotna do spalania produktu

$$2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Wygodnie jest oznaczyć odpowiednimi symbolami entalpie wszystkich tych przemian:
ΔH_t – entalpia tworzenia etanu z pierwiastków, ΔH_1 – entalpia spalania węgla,
ΔH_2 – entalpia spalania wodoru, ΔH_3 – entalpia spalania etanu.

Następnie należy ułożyć równanie z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych występujących w reakcji syntezy etanu z pierwiastków:

$$\Delta H_t = 2 \cdot \Delta H_1 + 3 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3$$

ΔH_t: tworzenie 1 mola etanu z pierwiastków; $2 \cdot \Delta H_1$: spalanie 2 moli węgla; $3 \cdot \Delta H_2$: spalanie 3 moli wodoru; $-\Delta H_3$: reakcja odwrotna do spalania 1 mola etanu

Po podstawieniu danych liczbowych i zsumowaniu otrzymuje się wartość entalpii:

$$\Delta H_t = 2 \cdot (-393{,}5)\ \text{kJ/mol} + 3 \cdot (-286)\ \text{kJ/mol} - (-1560{,}5)\ \text{kJ/mol} = -84{,}5\ \text{kJ/mol}$$

WARTO WIEDZIEĆ

Oprócz energii wewnętrznej (*U*) i entalpii (*H*) ważną funkcją stanu jest entropia (*S*). Potocznie **entropia** jest nazywana miarą nieuporządkowania układu, a jej znaczenie polega m.in. na wskazywaniu kierunku samorzutnych przemian. Zjawiska znane z życia codziennego, takie jak wyrównywanie się temperatury po zetknięciu przedmiotu gorącego z zimnym albo mieszanie się dymu z powietrzem, świadczą o tendencji materii oraz energii do możliwie równomiernego rozpraszania się we wszechświecie. Takiemu kierunkowi przemian odpowiada wzrost entropii. Entropia jest tym większa, im więcej jest sposobów realizacji danego stanu – i jednocześnie taki stan, który może być realizowany na najwięcej sposobów, jest najbardziej prawdopodobny. Puzzle wysypane z pudełka mogą się rozłożyć bezładnie na tysiące sposobów, a ich poprawne ułożenie jest tylko jedno. Dlatego możemy być pewni, że ono nigdy samorzutnie nie nastąpi.



PODSUMOWANIE

- **Entalpia standardowa ($\Delta H°$)** jest wyznaczana dla czystej substancji znajdującej się pod ciśnieniem 1000 hPa. Jednostką entalpii standardowej jest kJ/mol, czyli jej wartość odnosi się do przemiany 1 mola substancji.
- W procesie egzotermicznym **zmiana entalpii** ma wartość ujemną, a w procesie endotermicznym – dodatnią.
- **Prawo Hessa** mówi, że entalpia przemiany nie zależy od jej drogi, ale tylko od stanu początkowego i końcowego.

PYTANIA I ZADANIA

1. Narysuj w zeszycie wykres zmian energii podczas przebiegu reakcji, której energia aktywacji wynosi 100 kJ/mol, a zmiana entalpii $\Delta H = -50$ kJ/mol.
2. Standardowa entalpia parowania etanolu wynosi 42,8 kJ/mol. Określ wartość entalpii skraplania par etanolu, którego masa po skropleniu wyniosła 11,5 g.
3. Oblicz wartość standardowej entalpii tworzenia propanu (C_3H_8) z pierwiastków.



43. Równowaga chemiczna

- Reakcje odwracalne
- Stała równowagi reakcji
- Obliczenia dotyczące równowagi reakcji

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o równowadze dynamicznej.

Reakcje odwracalne

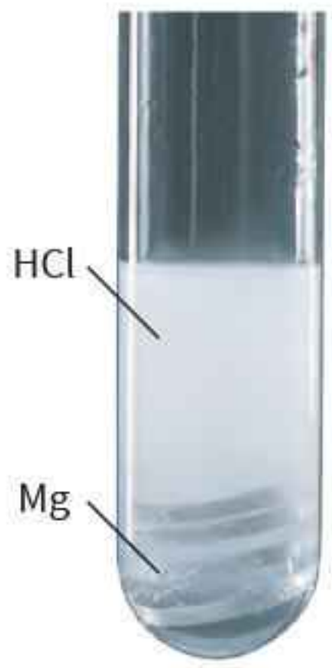
Zapis równań reakcji chemicznych, taki jak np.

$$Mg + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

sugeruje, że końcowym efektem tego procesu jest zanik substratów i pojawienie się takiej ilości produktów, jaka wynika ze stechiometrii reakcji. W tej przykładowej reakcji tak jest rzeczywiście, ponieważ wodór ulatnia się z roztworu i jeżeli zastosujemy odpowiednią ilość kwasu, magnez ulegnie całkowitej przemianie w sól – chlorek magnezu.

Podobnie przebiegają reakcje spalania, np.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$



▲ Reakcja ta jest nieodwracalna, bo jej produkt (wodór) ulatnia się z roztworu

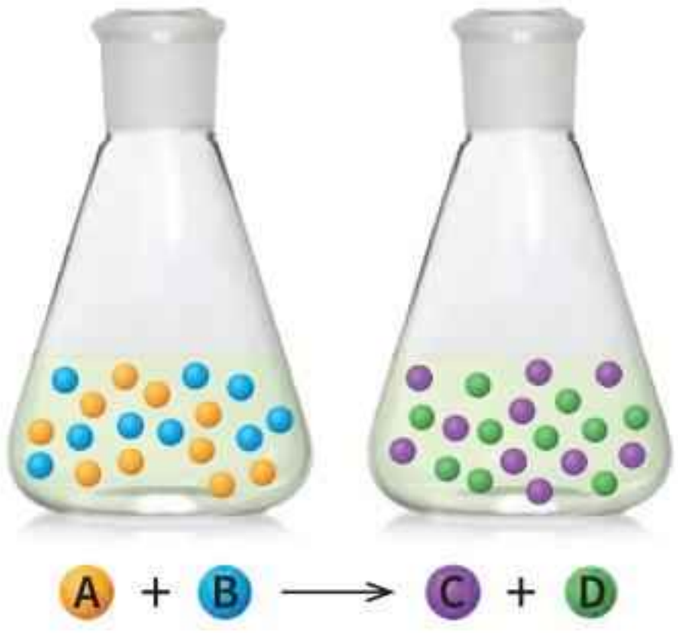
które kończą się wtedy, gdy zabraknie jednego z substratów. Przy nieograniczonym dostępie tlenu cały węgiel ulegnie spaleniu.

Jednak większość reakcji chemicznych nie prowadzi do całkowitej przemiany substratów w produkty. Przykładem może być przemiana tlenku siarki(IV) w tlenek siarki(VI), zachodząca zgodnie z równaniem:

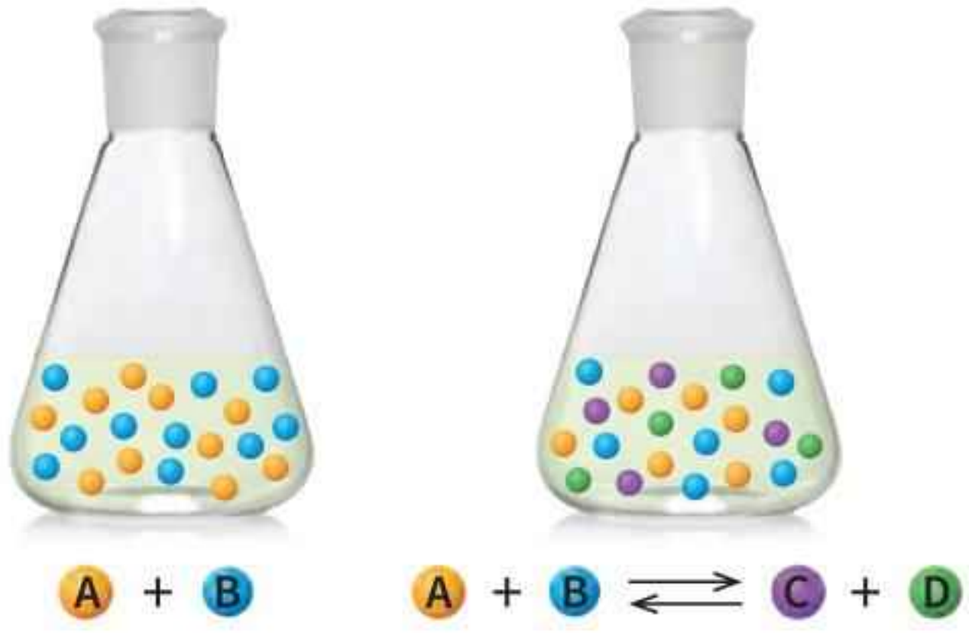
$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

Początkowo reakcja biegnie „w prawo", czyli powstaje tlenek siarki(VI), ale produkt ten ulega samorzutnie rozkładowi na SO_2 i O_2. Ponieważ szybkość reakcji zależy od stężeń reagentów, im więcej powstaje SO_3 tym szybszy jest jego rozkład (reakcja biegnąca „w lewo"). Po pewnym czasie następuje **zrównanie szybkości reakcji tworzenia i rozpadu produktu**. Jest to **stan równowagi dynamicznej**. Reakcje, które nie prowadzą do całkowitej przemiany substratów w produkty, nazywamy odwracalnymi, w przeciwieństwie do nieodwracalnych przemian, takich jak np. spalanie węgla.

➔ **Reakcje odwracalne** nie prowadzą do całkowitej przemiany substratów w produkty, tylko do ustalenia się stanu równowagi dynamicznej, w którym szybkość tworzenia produktu jest równa szybkości jego rozpadu.



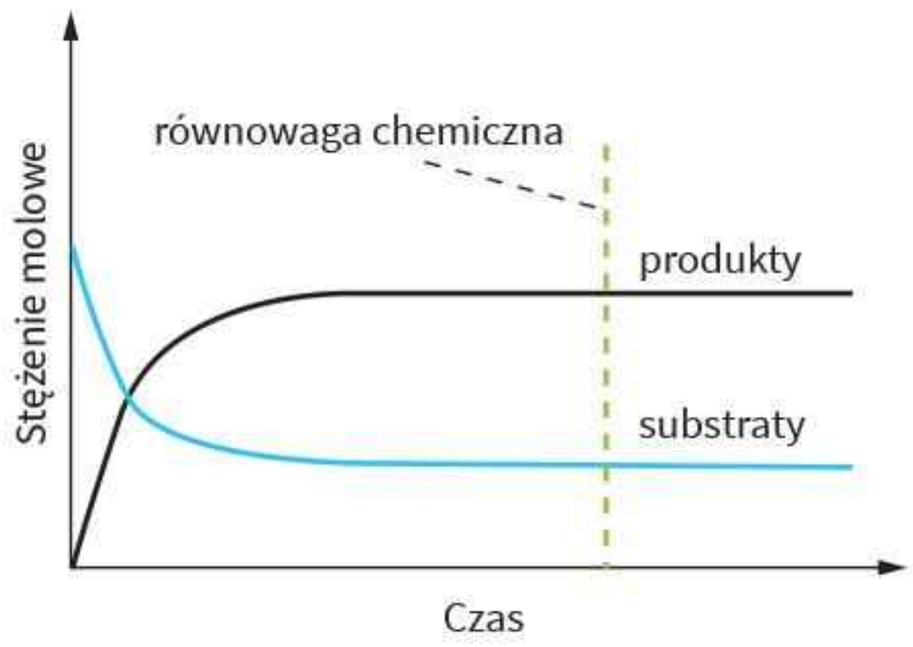
▲ Model reakcji nieodwracalnej (przy wydajności 100 % w układzie po reakcji obecne są tylko reagenty C i D)



▲ Model reakcji odwracalnej (w układzie cały czas zachodzą procesy tworzenia reagentów C i D oraz odtwarzania reagentów A i B)

W równaniach reakcji odwracalnych pisze się strzałki skierowane w prawo i w lewo, co symbolizuje proces równowagowy. Na rysunku obok pokazany jest wykres zmian stężeń molowych substratów i produktów w czasie, charakterystyczny dla reakcji odwracalnej.

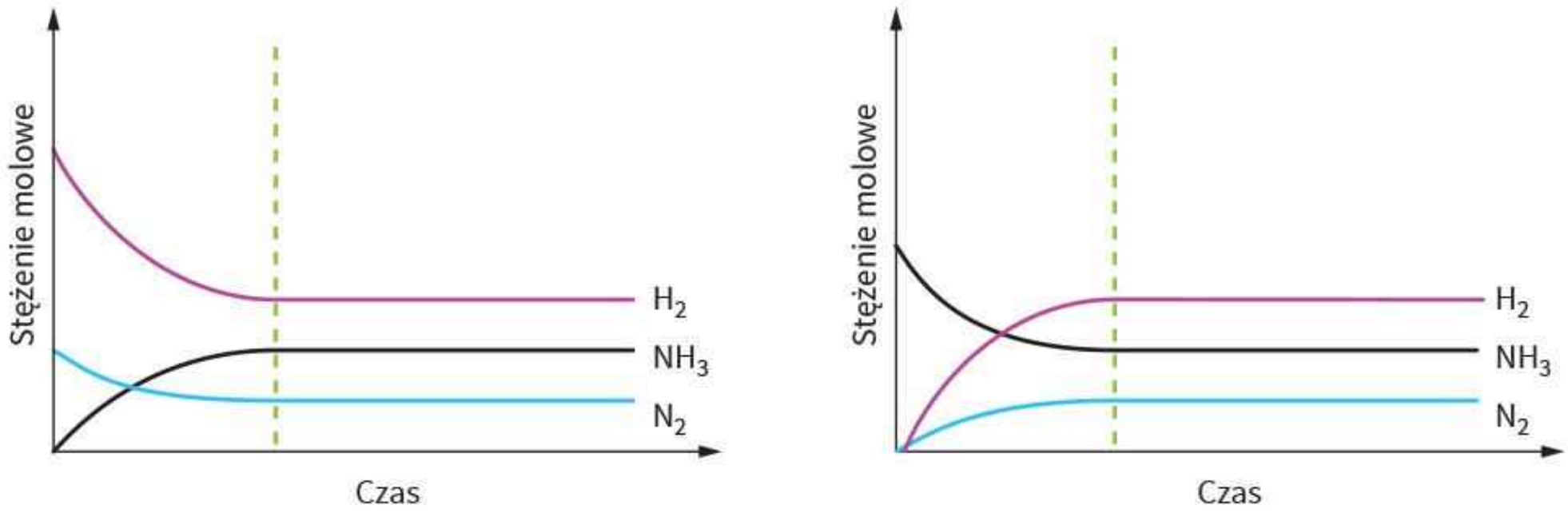
Należy zaznaczyć, że określenie „substraty" i „produkty" w odniesieniu do reakcji odwracalnej jest umowne, bo ten sam stan równowagi (w danej temperaturze) może być osiągnięty dwiema przeciwnymi drogami.



▲ Wykres zależności stężeń substratów i produktów od czasu, w reakcji odwracalnej

Ilustrują to poniższe wykresy zmian stężenia wodoru, azotu i amoniaku. Taki sam skład ma mieszanina równowagowa otrzymana w reakcji 1 objętości azotu z 3 objętościami wodoru i mieszanina równowagowa powstająca w wyniku rozkładu 2 objętości amoniaku.

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$



▲ Mieszanina równowagowa otrzymana w reakcji 1 objętości azotu z 3 objętościami wodoru ma taki sam skład jak mieszanina równowagowa powstająca w wyniku rozkładu 2 objętości amoniaku

Stała równowagi reakcji

Reakcje odwracalne występują w wielu przemysłowych procesach otrzymywania ważnych substancji, takich jak wspomniany wyżej SO_3. Skoro w takich reakcjach nie można otrzymać produktów z wydajnością 100 %, konieczne jest ilościowe określanie składu mieszaniny równowagowej oraz znajomość czynników wpływających na zwiększenie wydajności powstawania oczekiwanego produktu.

Charakterystyczną cechą stanu równowagi chemicznej jest to, że iloczyn stężeń produktów podzielony przez iloczyn stężeń substratów ma w danej temperaturze wartość stałą. Jeżeli w równaniu reakcji występują współczynniki stechiometryczne (a, b, c, d), są one wykładnikami potęg, do których podnosi się stężenia odpowiednich reagentów. Iloraz tych iloczynów to tzw. stała równowagi reakcji, oznaczana literą K (lub K_c dla podkreślenia jej związku ze stężeniami molowymi reagentów).

Zależność ta, przedstawiona przez C.M. Guldberga [gulberga] i P. Waagego [wogego] w 1867 r., nosi nazwę **prawa działania mas**.

Prawo działania mas

Dla reakcji przedstawionej za pomocą ogólnych symboli:

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

wyrażenie na stałą równowagi ma postać:

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

gdzie: [A], [B] itd. – stężenia molowe substancji w stanie równowagi.

Wartość stałej równowagi zależy od temperatury.

Powyższy wzór na K_c jest słuszny przy założeniu, że wszystkie reagenty A, B, C i D występują w tej samej fazie – w roztworze lub jako mieszanina gazów.

Jeżeli któraś z tych substancji byłaby ciałem stałym lub cieczą stanowiącą oddzielną fazę, nie wchodziłaby w skład roztworu ani mieszaniny gazów, więc nie można byłoby uwzględniać jej stężenia. Na przykład dla odwracalnej reakcji opisanej równaniem:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$$

ze względu na stały stan skupienia węgla stała równowagi ma postać:

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

W przemyśle chemicznym wiele reakcji jest prowadzonych w warunkach odbiegających od normalnych czy standardowych, np. w tak wysokiej temperaturze, że substancje znane jako stałe występują w postaci gazowej. Dlatego w zapisie równań reakcji powinien być zaznaczony stan skupienia reagentów. Zwykle w tym celu stosuje się dolne indeksy przy symbolach pierwiastków lub wzorach związków chemicznych: **(s) – stały**, **(c) – ciekły**, **(g) – gazowy**.

Na przykładzie reakcji siarki z wodorem można pokazać, jak wyrażenie na stałą równowagi zależy od warunków prowadzenia tego procesu.

Tabela 43.1. Wyrażenie na stałą równowagi danej reakcji w różnych temperaturach ma inną postać, jeżeli zmienia się stan skupienia reagentów

Temperatura	Równanie reakcji	Stała równowagi
900 °C	$2\,H_{2(g)} + S_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,H_2S_{(g)}$	$K_c = \frac{[H_2S]^2}{[H_2]^2 \cdot [S_2]}$
25 °C	$H_{2(g)} + S_{(s)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$	$K_c = \frac{[H_2S]}{[H_2]}$
−100 °C	$H_{2(g)} + S_{(s)} \rightleftharpoons H_2S_{(s)}$	$K_c = \frac{1}{[H_2]}$

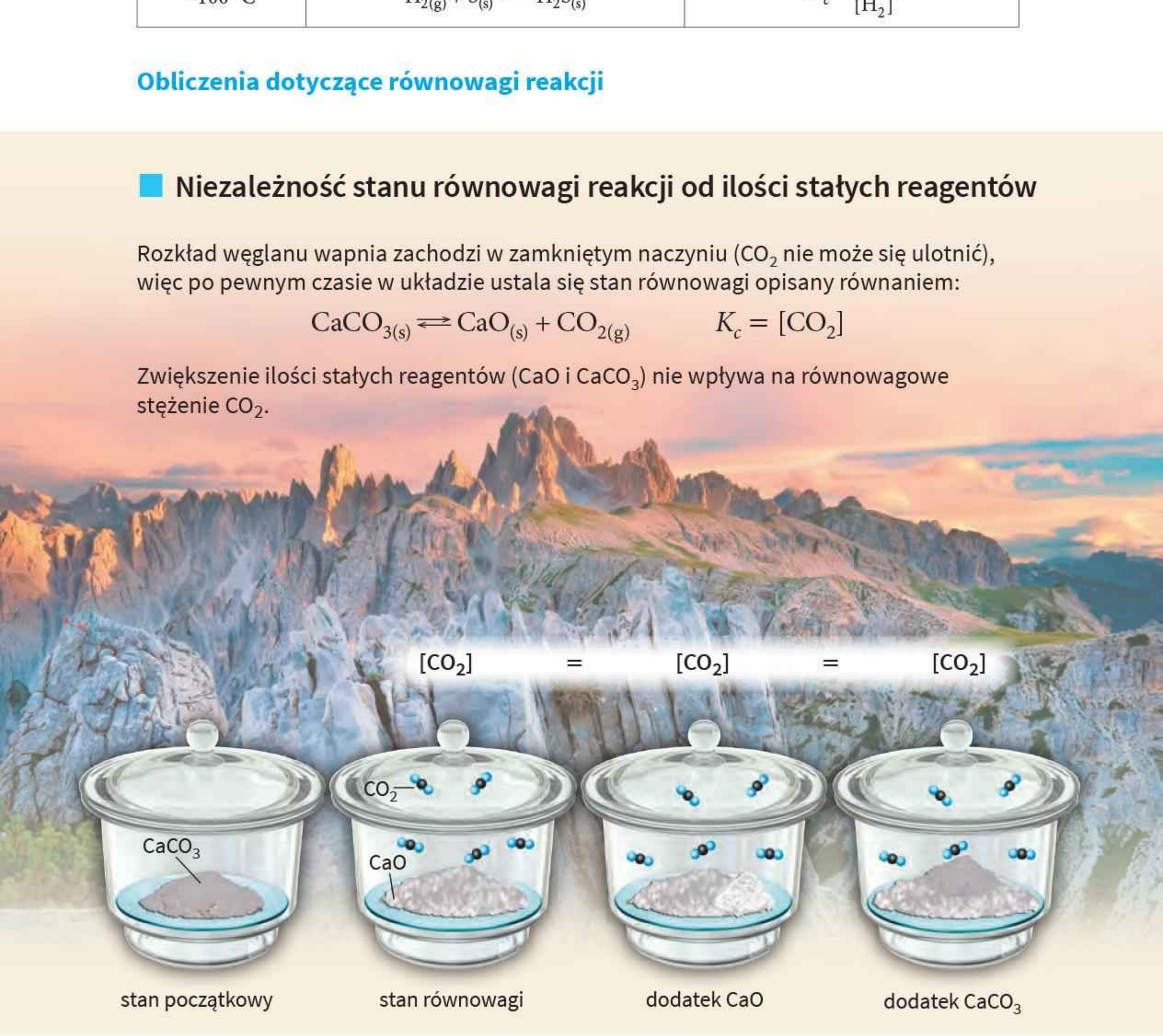
Obliczenia dotyczące równowagi reakcji

Niezależność stanu równowagi reakcji od ilości stałych reagentów

Rozkład węglanu wapnia zachodzi w zamkniętym naczyniu (CO_2 nie może się ulotnić), więc po pewnym czasie w układzie ustala się stan równowagi opisany równaniem:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K_c = [CO_2]$$

Zwiększenie ilości stałych reagentów (CaO i $CaCO_3$) nie wpływa na równowagowe stężenie CO_2.



Gdy znane są początkowe i równowagowe stężenia reagentów, można obliczyć wartość stałej równowagi w danej temperaturze.

PRZYKŁAD 43.1.

Do naczynia o objętości 2 dm^3 wprowadzono 0,01 mola jodowodoru i ogrzano do temperatury 1000 °C. Po ustaleniu się stanu równowagi stwierdzono, że w naczyniu znajduje się $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ mola wolnego jodu. **Oblicz wartość stałej równowagi rozkładu jodowodoru w temperaturze 1000 °C.** W tej temperaturze jod jest gazem.

Rozkład jodowodoru opisuje równanie:

$$2\,HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

więc stała równowagi ma postać:

$$K_c = \frac{[H_2]\cdot[I_2]}{[HI]^2}$$

Stężenie molowe reagenta to stosunek jego liczby moli do objętości, więc:

$$K_c = \frac{\frac{n_{H_2}}{V}\cdot\frac{n_{I_2}}{V}}{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}$$

Suma wykładników potęg w liczniku i w mianowniku jest taka sama, więc objętość się skraca:

$$K_c = \frac{n_{H_2}\cdot n_{I_2}}{n^2_{HI}}$$

Równowagowa liczba moli jodu $n_{I_2} = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ mol, więc również równowagowa liczba moli wodoru $n_{H_2} = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ mol.

Ze stechiometrii reakcji wynika, że rozkładowi uległo $2 \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ mola jodowodoru, czyli równowagowa liczba moli jodowodoru $n_{HI} = (0{,}01 - 2 \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-3})$ mol $= 7{,}28 \cdot 10^{-3}$ mol.

Po podstawieniu wartości równowagowych liczb moli do wzoru na stałą równowagi otrzymujemy wyrażenie:

$$K_c = \frac{(1{,}36 \cdot 10^{-3})^2}{(7{,}28 \cdot 10^{-3})^2} = 0{,}035$$

Odpowiedź: Stała równowagi rozkładu jodowodoru w temperaturze 1000 °C wynosi 0,035.

W tablicach chemicznych można znaleźć wartości stałych równowagi różnych reakcji w temperaturze 20 °C lub 25 °C. Ich analiza pozwala przewidywać przebieg odwracalnych procesów chemicznych. Jeżeli wartość K_c jest bardzo mała, np. rzędu 10^{-20}, można ocenić, że dana reakcja praktycznie nie zachodzi. Duże wartości K_c świadczą z kolei o prawie całkowitej przemianie substratów w produkty.

Na podstawie wartości stałej K_c dla określonej reakcji można też obliczać początkowe lub równowagowe stężenia reagentów.

PRZYKŁAD 43.2.

Do reaktora o pojemności 1 dm^3 wprowadzono mieszaninę gazów składającą się z 1 mola CO_2 oraz 0,4 mola H_2 i ogrzano ją do temperatury 800 K. Po pewnym czasie ustalił się stan równowagi reakcji opisanej równaniem:

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

Oblicz równowagowe stężenia molowe reagentów w temperaturze 800 K, jeżeli wiadomo, że stężeniowa stała równowagi opisanej reakcji ma w tej temperaturze wartość 0,25.

Zapisujemy wyrażenie na stałą równowagi tej reakcji: $K_c = \frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[CO_2]\cdot[H_2]}$.

Ponieważ objętość reaktora wynosi 1 dm^3, stężenia reagentów możemy zastąpić liczbami ich moli. Oznaczamy symbolem x liczbę moli powstałego CO. Skoro $n_{CO} = x$, to również $n_{H_2O} = x$, natomiast $n_{CO_2} = (1 - x)$ oraz $n_{H_2} = (0,4 - x)$.

Początkowa liczba moli reagentów	1	0,4	0	0
Równanie reakcji	CO_2	+ H_2	$\rightleftharpoons$ CO	+ H_2O
Liczba moli w stanie równowagi	$(1 - x)$	$(0,4 - x)$	x	x

Otrzymujemy wyrażenie: $0,25 = \frac{x^2}{(1-x)\cdot(0,4-x)}$.

Rozwiązaniem tego równania jest $x = 0,2$, więc: $n_{CO} = 0,2$ mol, $n_{H_2O} = 0,2$ mol, $n_{CO_2} = (1 - 0,2)$ mol $= 0,8$ mol, $n_{H_2} = (0,4 - 0,2)$ mol $= 0,2$ mol.

Odpowiedź: Równowagowe stężenia reagentów wynoszą: $[CO_2] = 0,8$ mol/dm^3, $[H_2] = 0,2$ mol/dm^3, $[CO] = 0,2$ mol/dm^3 i $[H_2O] = 0,2$ mol/dm^3.

W podanych wyżej przykładach, w wyrażeniach na stałą równowagi, suma wykładników potęg w liczniku i w mianowniku była taka sama. W takich sytuacjach skraca się objętość i równowagowe stężenia reagentów można zastępować równowagowymi liczbami moli. Skracają się również jednostki, więc stała K jest bezwymiarowa.

$$K_c = \frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]} = \frac{n_C \cdot n_D}{n_A \cdot n_B}$$

W wielu reakcjach stechiometria nie jest jednak tak prosta. Na przykład reakcję rozkładu tlenku azotu(IV) na pierwiastki opisuje równanie:

$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2\,O_{2(g)}$$

więc wyrażenie na stężeniową stałą równowagi tej reakcji ma postać: $K_c = \frac{[N_2]\cdot[O_2]^2}{[NO_2]^2}$.

Zgodnie z definicją stężenia molowego: $[N_2] = \frac{n_{N_2}}{V}$, $[O_2] = \frac{n_{O_2}}{V}$, $[NO_2] = \frac{n_{NO_2}}{V}$ i po podstawieniu tych wyrażeń otrzymujemy: $K_c = \frac{n_{N_2} \cdot n_{O_2}^2}{n_{NO_2}^2 \cdot V}$.

W obliczeniach prowadzonych dla takich równowag trzeba zatem uwzględniać równowagowe stężenia reagentów, a nie równowagowe liczby moli. Dla uproszczenia zapisu można pominąć jednostkę stałej równowagi, czyli traktować ją jak wielkość bezwymiarową.

PRZYKŁAD 43.3.

Do reaktora o pojemności 2 dm^3 wprowadzono tlenek azotu(IV) (NO_2) o masie m_x i ogrzano go do temperatury T, w której zachodził rozkład tego tlenku opisany równaniem:

$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

Stwierdzono, że po ustaleniu się równowagi w reaktorze znajdowało się 0,01 mola O_2. **Przyjmij, że stała równowagi rozkładu NO_2 w temperaturze T wynosiła $6 \cdot 10^{-4}$, i oblicz, jaka masa NO_2 (m_x) została wprowadzona do reaktora.**

Stała równowagi tej reakcji: $K_c = \dfrac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2} = \dfrac{\left(\frac{n_{NO}}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_{O_2}}{2}\right)}{\left(\frac{n_{NO_2}}{2}\right)^2} = \dfrac{n_{NO}^2 \cdot n_{O_2}}{2 \cdot n_{NO_2}^2}$

Oznaczamy symbolem x początkową liczbę moli NO_2.

Początkowa liczba moli reagentów	x	0	0
Równanie reakcji	$2\,NO_2$	$\rightleftharpoons$ $2\,NO$	$+$ O_2
Liczba moli w stanie równowagi	$(x - 0{,}02)$	0,02	0,01

Podstawiamy równowagowe liczby moli reagentów do wzoru na stałą równowagi:

$K_c = \dfrac{0{,}02^2 \cdot 0{,}01}{2 \cdot (x - 0{,}02)^2} = 6 \cdot 10^{-4}$ i otrzymujemy równanie:

$3x^2 - 0{,}12x - 0{,}0088 = 0$, stąd: $x = 0{,}078\ mol = n_{NO_2}$

$m_{NO_2} = n \cdot M = 0{,}078\ mol \cdot 46\ g/mol = 3{,}6\ g$

Odpowiedź: Początkowa masa tlenku azotu(IV) wynosiła 3,6 g.

WARTO WIEDZIEĆ

W opisie równowagi ustalającej się w fazie gazowej stosuje się często tzw. **ciśnieniowe stałe równowagi**, oznaczane symbolem K_p, w odróżnieniu od stałych stężeniowych – K_c.
W wyrażeniu na stałą ciśnieniową występują cząstkowe ciśnienia równowagowe reagentów. Na przykład dla reakcji:

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,SO_{3(g)}$$

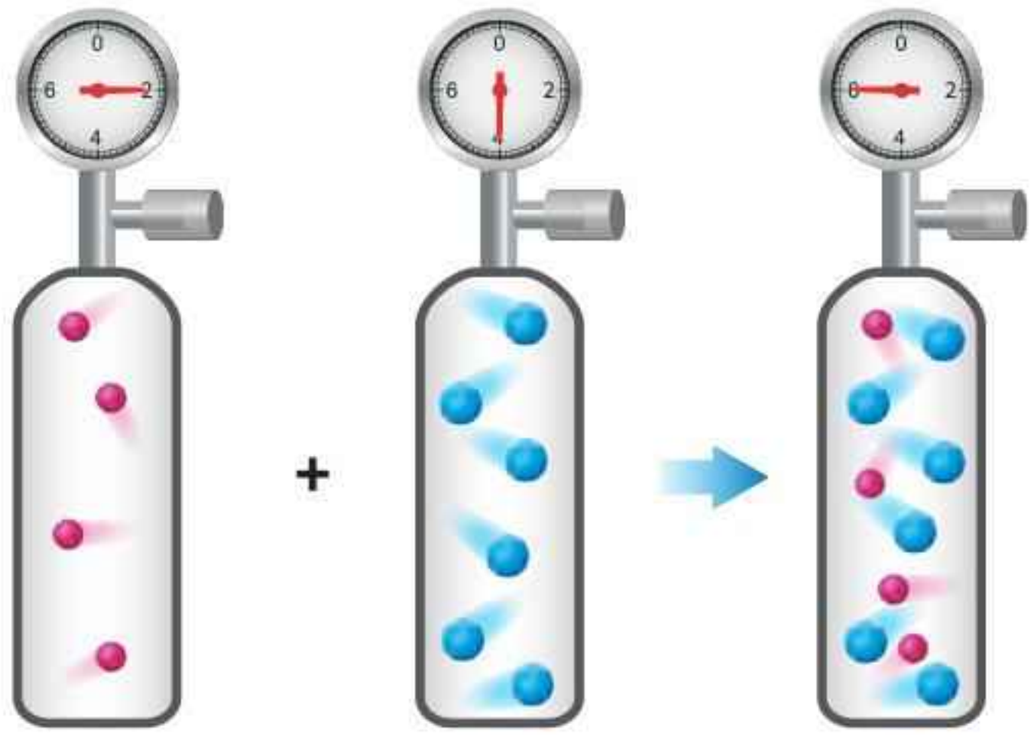
ciśnieniowa stała równowagi ma postać:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}$$

gdzie: p_{SO_3}, p_{SO_2} i p_{O_2} to cząstkowe ciśnienia tlenków siarki i tlenu w stanie równowagi. Ciśnienie cząstkowe składnika X w mieszaninie gazów o objętości V ma taką wartość, jaką miałoby ciśnienie, gdyby ten składnik sam zajmował objętość V w tej samej temperaturze. Ponieważ w danych warunkach objętość molowa wszystkich gazów jest taka sama, ciśnienie cząstkowe składnika mieszaniny jest proporcjonalne do liczby jego moli.

cd.

Jeżeli suma wykładników potęg w liczniku i mianowniku wyrażenia na stałą równowagi jest taka sama, to $K_p = K_c$.



▶ Ciśnienie w zbiorniku z mieszaniną gazów jest równe sumie ciśnień cząstkowych składników tej mieszaniny

PODSUMOWANIE

- **Reakcje odwracalne** nie prowadzą do całkowitej przemiany substratów w produkty, ale do ustalenia się tzw. **równowagi dynamicznej**.
- **Równowaga dynamiczna** polega na tym, że zrównują się szybkości reakcji tworzenia produktów i ich ponownej przemiany w substraty.
- **Stężeniowa stała równowagi reakcji (K_c)** jest to iloczyn stężeń produktów podniesionych do odpowiednich potęg, podzielony przez iloczyn stężeń substratów podniesionych do odpowiednich potęg. Wykładniki potęg odpowiadają współczynnikom stechiometrycznym w równaniu danej reakcji.
- **Wartość stałej równowagi reakcji zależy od temperatury.**

PYTANIA I ZADANIA

1. Napisz w zeszycie wyrażenia na stałą równowagi reakcji opisanych równaniami.

a) $CO_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(g)}$

b) $2\,H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons 3\,S_{(s)} + 2\,H_2O_{(g)}$

2. Reakcja rozkładu bromowodoru przebiega zgodnie z równaniem:

$$2\,HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$$

W tabeli podane są wartości stałych równowagi rozkładu bromowodoru w dwóch temperaturach. Oceń, w której temperaturze stosunek stężenia bromu do bromowodoru jest większy.

T, K	K_c
1000	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
1100	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

3. Do naczynia o pojemności 2 dm^3 wprowadzono 0,2 mola CO_2 oraz 0,3 mola H_2 i mieszaninę ogrzano do temperatury 1100 K, w której ustalił się stan równowagi opisany równaniem:

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

Stała równowagi tej reakcji (w 1100 K) wynosi 1. Oblicz równowagowe stężenia wszystkich reagentów.



44. Reguła przekory

- Wpływ stężeń reagentów na wydajność reakcji
- Reguła przekory
- Wpływ ciśnienia i temperatury na wydajność reakcji
- Zastosowanie reguły przekory w procesie syntezy amoniaku

➔ **Przypomnij sobie**, co wiesz o równowadze dynamicznej i stałej równowagi.

Wpływ stężeń reagentów na wydajność reakcji

Podczas projektowania przemysłowej syntezy chemicznej dąży się do opracowania takich warunków, w których żądany produkt powstaje z maksymalną wydajnością przy możliwie niskich kosztach surowców i nakładach energii.

PRZYKŁAD 44.1.

Produkt C powstaje w reakcji substratów A i B, przebiegającej zgodnie z równaniem:

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons 2\,C_{(g)}$$

Stężeniowa stała równowagi tej reakcji ma postać: $K_c = \frac{[C]^2}{[A]\cdot[B]}$ i jej wartość wynosi 1.

Substrat A jest tani i łatwo dostępny, a substrat B – znacznie droższy.

Oblicz:

a) jaka będzie wydajność otrzymywania produktu C, jeżeli zostaną użyte jednakowe ilości reagentów (po 3 mole każdego z nich);

b) jak zmieni się wydajność, gdy użyje się 4 razy więcej substratu A (12 moli) przy niezmienionej ilości substratu B (3 mole).

W wyrażeniu na stałą równowagi suma wykładników potęg w liczniku i w mianowniku jest równa, więc możemy brać pod uwagę liczby moli reagentów w stanie równowagi, a nie stężenia równowagowe reagentów.

a) Oznaczamy liczbę moli produktu C w stanie równowagi symbolem x, czyli $n_C = x$, więc równowagowe liczby moli pozostałych reagentów wynoszą: $n_A = (3 - \frac{x}{2})$ oraz $n_B = (3 - \frac{x}{2})$.

Początkowa liczba moli reagentów	3	3	0
Równanie reakcji	A	+ B	$\rightleftharpoons$ 2 C
Liczba moli w stanie równowagi	$(3 - \frac{x}{2})$	$(3 - \frac{x}{2})$	x

Wstawiamy te wyrażenia do wzoru na K_c i otrzymujemy: $1 = \frac{x^2}{\left(12 - \frac{x}{2}\right)\cdot\left(3 - \frac{x}{2}\right)}$

stąd: $0{,}75x^2 + 3x - 9 = 0$. Z rozwiązania tego równania otrzymujemy: $x = 2$ mol.

Jak wynika ze stechiometrii reakcji, gdyby przebiegła ona całkowicie, powstałoby 6 moli produktu C, czyli wydajność wynosiłaby $(2 / 6) \cdot 100\ \% = 33\ \%$.

b) $n_C = x$, wobec tego $n_A = (12 - \frac{x}{2})$ oraz $n_B = (3 - \frac{x}{2})$, więc: $1 = \frac{x^2}{\left(12 - \frac{x}{2}\right)\cdot\left(3 - \frac{x}{2}\right)}$

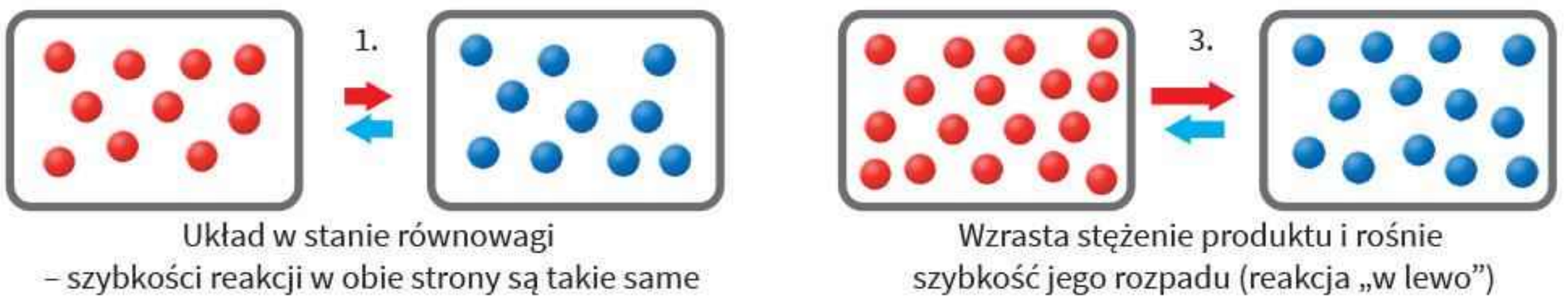
stąd: $0{,}75x^2 + 7{,}5x - 36 = 0$. Z rozwiązania tego równania otrzymujemy: $x = 3{,}55$ mol.

Wydajność reakcji wynosi $(3{,}55 / 6) \cdot 100\ \% \approx 59\ \%$.

Odpowiedź: Gdy stężenia substratów były jednakowe, wydajność otrzymywania produktu C wynosiła 33 %, a po czterokrotnym zwiększeniu stężenia substratu A wydajność wzrosła do 59 %.

Przeprowadzone obliczenia pokazują, że **zwiększenie ilości jednego z substratów powoduje taki przebieg reakcji, że dodany reagent jest zużywany**, co prowadzi do wzrostu wydajności tworzenia produktu. W podobny sposób można byłoby wykazać, że taki sam efekt daje usuwanie powstającego produktu z mieszaniny reakcyjnej.

Wpływ wzrostu stężenia substratu na równowagę typu $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$

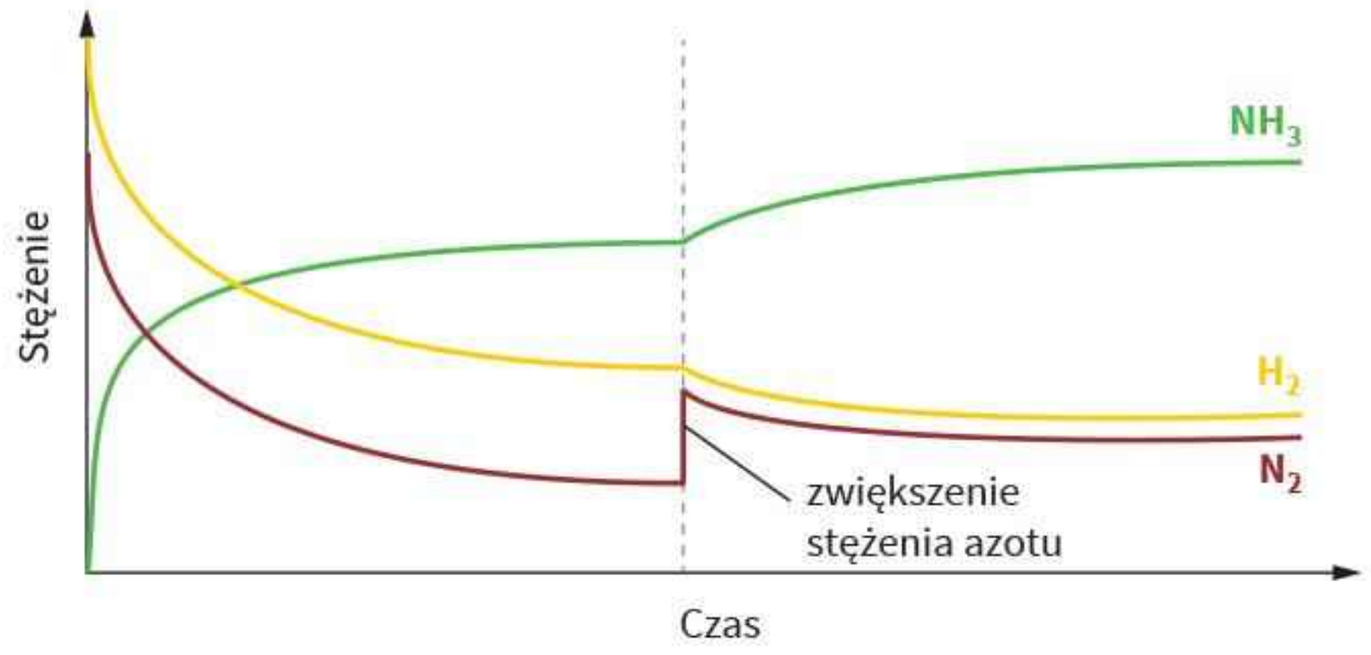


W nowym stanie równowagi, osiągniętym przez układ po dodaniu większej ilości substratu, **stężenia wszystkich reagentów różnią się od poprzednich stężeń równowagowych**.

Jest to widoczne na wykresie zależności stężeń reagentów od czasu w reakcji syntezy amoniaku z azotu i wodoru, przebiegającej zgodnie z równaniem:

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NH_{3(g)}$$

Po osiągnięciu przez układ stanu równowagi dodano azot, co spowodowało ustalenie się „nowej” równowagi.



▲ Zamiany stężeń reagentów w procesie syntezy amoniaku

Opisane zachowanie reagentów w procesie równowagowym jest ilustracją reguły Le Chateliera-Brauna [le szateliera brauna] zwanej **regułą przekory**.

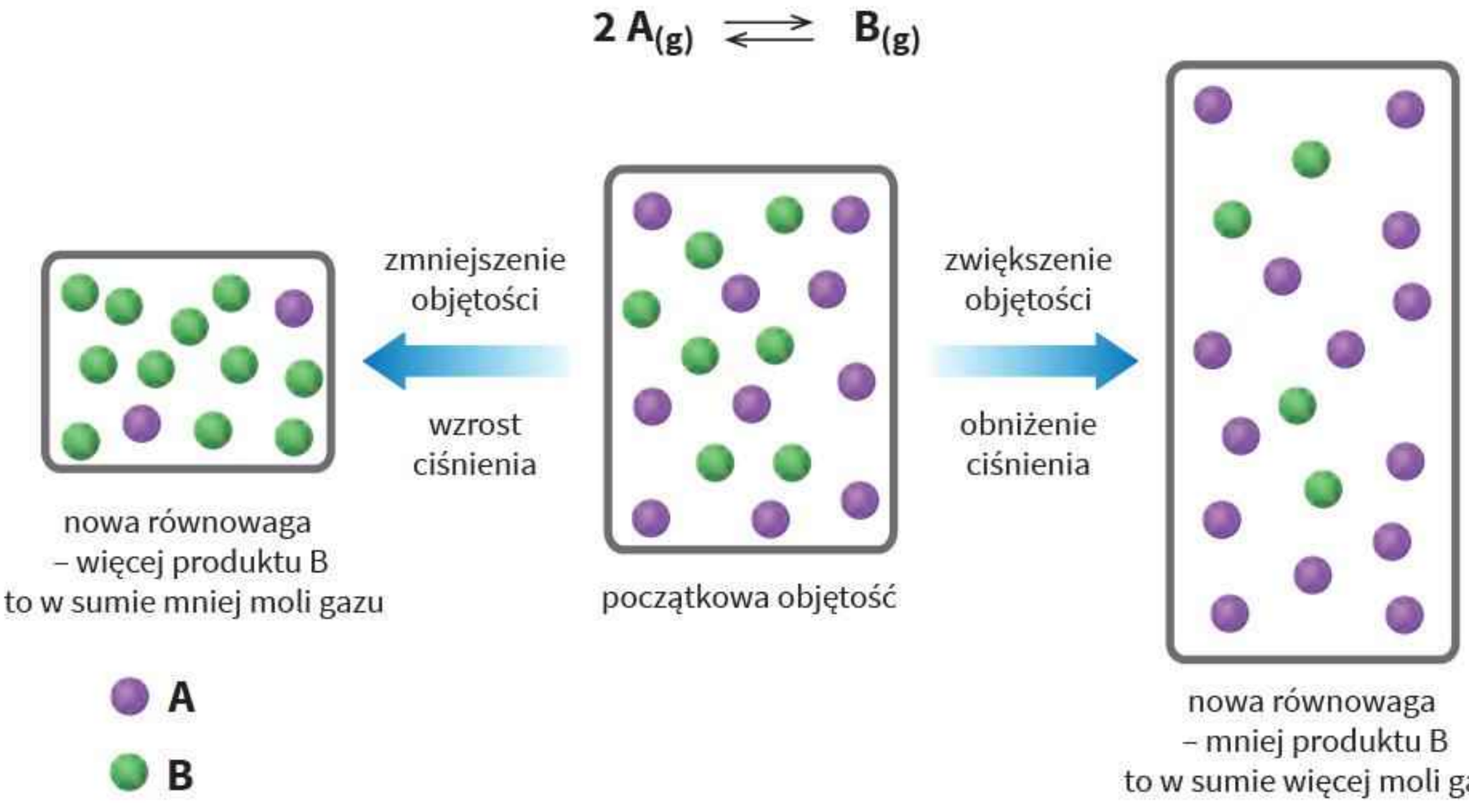
Reguła przekory
Jeżeli na układ pozostający w stanie równowagi działa jakiś czynnik zewnętrzny, to układ ulega przemianie zmniejszającej efekty działania tego czynnika.

Wpływ ciśnienia na równowagę reakcji

Wśród reakcji przebiegających w fazie gazowej możemy wyróżnić takie, w których liczba moli substratów jest taka sama jak liczba moli produktów. Należy do nich np. synteza tlenku azotu(II), przebiegająca zgodnie z równaniem:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)}$$

Jeżeli w reaktorze jest utrzymywana stała temperatura, to ciśnienie nie zmienia się podczas reakcji, czyli po ustaleniu się równowagi jest ono takie samo jak na początku. W takiej sytuacji sprężanie lub rozprężanie mieszaniny reakcyjnej nie ma wpływu na jej skład, a więc i na wydajność reakcji.
Inaczej zachowują się układy, w których reakcja prowadzi do zmiany liczby moli gazowych reagentów, tak jak w przemianie opisanej równaniem: $2\,A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$.

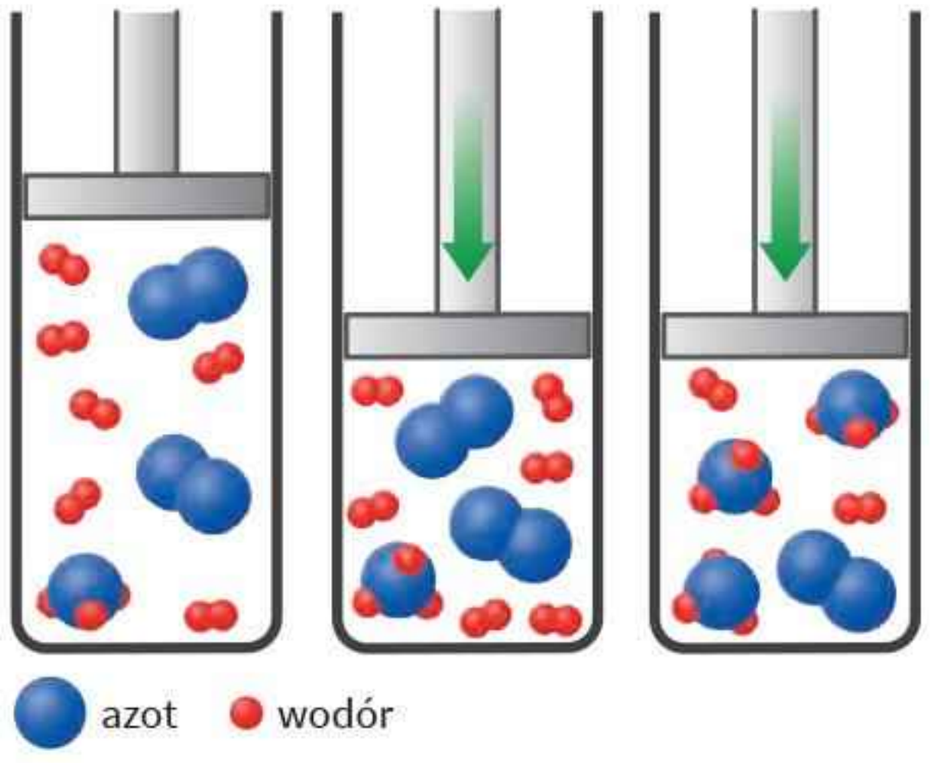


▲ Zależność składu mieszaniny równowagowej od ciśnienia

Przykładem takiej przemiany może być synteza amoniaku, podczas której z 4 moli mieszaniny azotu i wodoru powstają 2 mole amoniaku:

$$3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

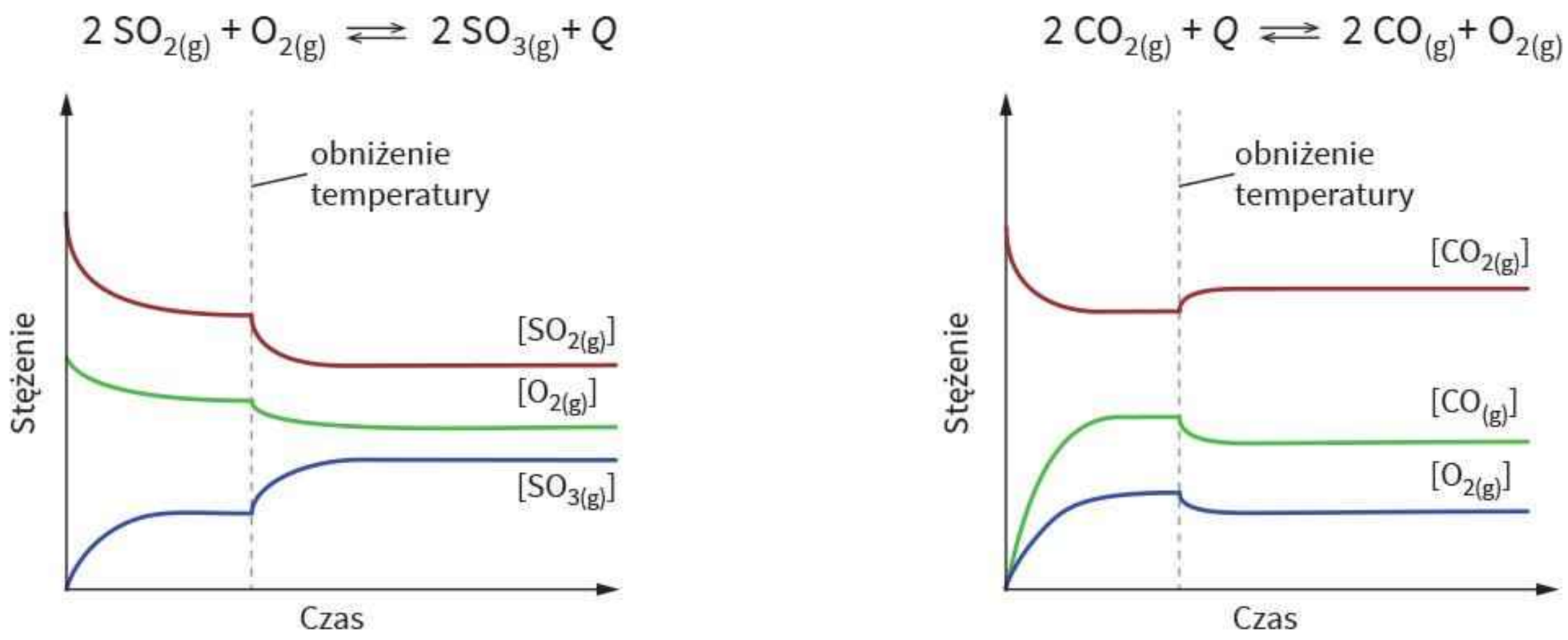
Przebieg reakcji „w prawo", czyli w kierunku tworzenia NH_3, powoduje zmniejszenie liczby moli gazów, co wpływa na obniżenie ciśnienia w reaktorze. Jeżeli więc taką mieszaninę równowagową w stałej temperaturze podda się sprężaniu, to zgodnie z regułą przekory więcej substratów przereaguje i wytworzy produkt. Z kolei rozprężanie mieszaniny równowagowej będzie prowadziło do rozkładu amoniaku na azot i wodór (reakcja biegnąca „w lewo"), czyli do zwiększenia liczby moli gazów, a zarazem wzrostu ciśnienia.



▲ Wzrost ciśnienia powoduje, że układ dąży do jego obniżenia, więc więcej wodoru łączy się z azotem, bo gdy powstaje amoniak, zmniejsza się liczba moli gazu

Wpływ temperatury na wydajność reakcji

Wpływ zmian temperatury na stan równowagi reakcji zależy od tego, czy jest to proces egzo- czy endotermiczny. Ilustrują to poniższe wykresy, które przedstawiają zmiany stężeń reagentów podczas egzotermicznego utleniania SO_2 do SO_3 oraz podczas endotermicznego rozkładu CO_2 na CO i O_2. Po ustaleniu się stanu równowagi w obu układach została obniżona temperatura. Zgodnie z regułą przekory układy zareagowały tak, żeby przeciwdziałać temu ochłodzeniu, więc reakcja egzotermiczna zaczęła biec dalej „w prawo", a reakcja endotermiczna „w lewo" – do ustalenia się nowego stanu równowagi.



▲ Wpływ obniżenia temperatury na równowagę reakcji endotermicznej i egzotermicznej

Mimo że reguła przekory działa podobnie, gdy zmianie ulega ciśnienie, stężenie i temperatura, to reakcja układu na zmianę temperatury ma inny charakter. Ani ciśnienie, ani stężenie nie wpływają na stałą równowagi, ale jej wartość zależy od temperatury. Obliczenie wartości stałych równowagi procesów przedstawionych na powyższych rysunkach dałoby różne wyniki w zależności od tego, czy w obliczeniach uwzględnione byłyby stężenia z pierwszej równowagi (przed obniżeniem temperatury), czy z drugiej.

Tabela 44.1. Wartości stałych równowagi dwóch reakcji I i II w różnych temperaturach

Reakcja I		Reakcja II	
temperatura, K	stała równowagi K_c	temperatura, K	stała równowagi K_c
400	$8{,}65 \cdot 10^{7}$	800	$1{,}22 \cdot 10^{-14}$
600	$4{,}93 \cdot 10^{3}$	1000	$6{,}04 \cdot 10^{-11}$
800	34,7	1500	$4{,}85 \cdot 10^{-6}$
1000	1,81	2000	$1{,}31 \cdot 10^{-3}$

Stała równowagi reakcji I maleje ze wzrostem temperatury, co oznacza, że ogrzewanie układu zmniejsza wydajność otrzymywania produktu. Jest to więc reakcja egzotermiczna. Stała równowagi reakcji II rośnie ze wzrostem temperatury, co oznacza, że ogrzewanie układu zwiększa wydajność otrzymywania produktu. Jest to więc reakcja endotermiczna.

Ze wzrostem temperatury stała równowagi reakcji egzotermicznej maleje, a stała równowagi reakcji endotermicznej wzrasta.

Zastosowanie reguły przekory w procesie syntezy amoniaku

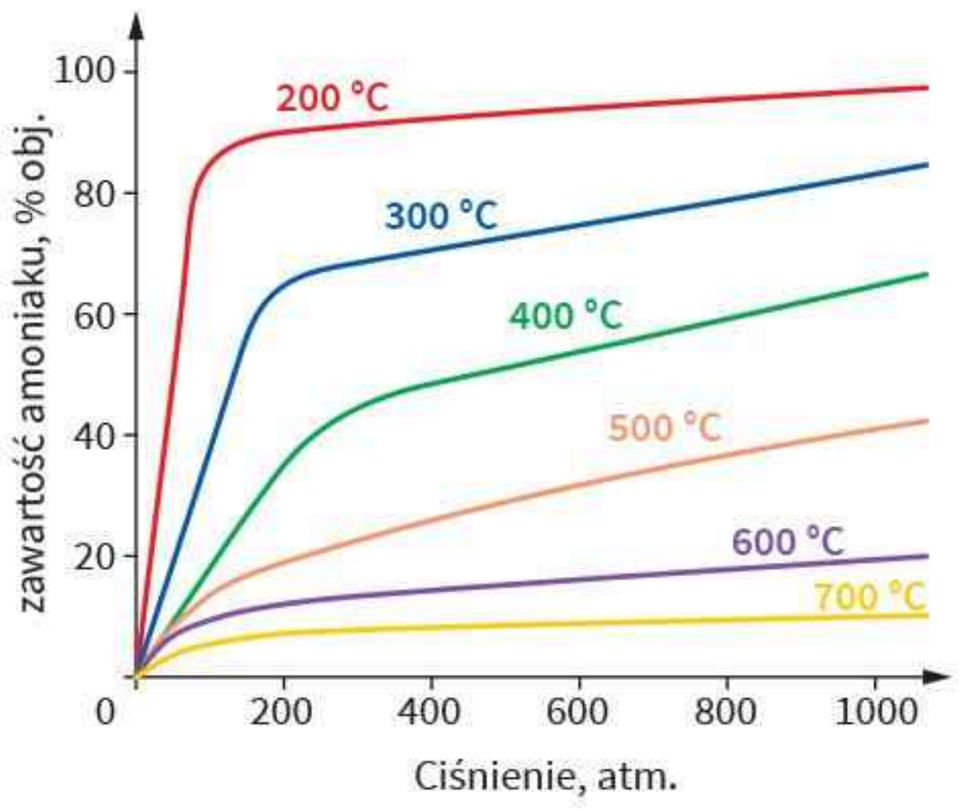
Synteza amoniaku z pierwiastków przebiega zgodnie z równaniem:

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -92\ \text{kJ}$$

(czyli standardowa entalpia tworzenia amoniaku $\Delta H^\circ = -46$ kJ/mol).

Skoro jest to reakcja egzotermiczna, obniżenie temperatury powinno zwiększać zawartość amoniaku w mieszaninie równowagowej, ale prowadzenie reakcji w niskiej temperaturze nie jest korzystne ze względu na jej zbyt małą szybkość. Stwierdzono, że optymalna temperatura dla tego procesu wynosi ok. 400 °C, gdyż dalsze ogrzewanie mieszaniny równowagowej, np. do 600 °C, powoduje duży spadek wydajności reakcji.

Wzrost wydajności otrzymywania amoniaku uzyskuje się dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia, gdyż zgodnie z regułą przekory w tej reakcji wzrost ciśnienia w układzie powoduje przebieg reakcji „w prawo", czyli w kierunku tworzenia produktu. W procesie syntezy amoniaku ważną rolę odgrywa katalizator, który przyspiesza reakcję. Należy jednak pamiętać, że jednocześnie wzrasta szybkość reakcji „w obie strony", więc skład mieszaniny równowagowej się nie zmienia.



▲ Zależność zawartości amoniaku w mieszaninie równowagowej od ciśnienia i temperatury

Katalizator nie ma wpływu na równowagę reakcji, więc nie zwiększa jej wydajności.

WARTO WIEDZIEĆ

Regułę przekory sformułował w 1881 r. francuski chemik Henri Louis Le Chatelier [ąri lui le szatelie], a kilka lat później teoretycznie ją uzasadnił Karl Ferdinand Braun [ferdinand braun]. Dlatego często nazywa się ją **regułą Le Chateliera–Brauna**. H.L. Le Chatelier wsławił się później stworzeniem podstaw nauki o zarządzaniu i organizacji pracy, natomiast K.F. Braun otrzymał w 1909 r. Nagrodę Nobla z fizyki za osiągnięcia w dziedzinie radiotelegrafii.



▶ Henri Louis Le Chatelier, 1850–1936

PODSUMOWANIE

- **Reguła przekory** mówi, że jeżeli na układ pozostający w stanie równowagi działa jakiś czynnik zewnętrzny, układ ulega przemianie ograniczającej efekty działania tego czynnika.
- Zgodnie z regułą przekory zwiększenie ilości któregoś z substratów lub odprowadzenie produktu z mieszaniny reakcyjnej **zwiększa wydajność reakcji**.
- Jeżeli liczba moli gazowych substratów jest równa liczbie moli gazowych produktów, **zmiany ciśnienia nie mają wpływu na wydajność reakcji**.
- Jeżeli liczba moli gazowych substratów jest większa niż liczba moli gazowych produktów, **wzrost ciśnienia powoduje wzrost wydajności reakcji**.
- **Wzrost temperatury** zwiększa wydajność reakcji endotermicznej, a zmniejsza wydajność reakcji egzotermicznej.
- **Obecność katalizatora** nie ma wpływu na skład mieszaniny równowagowej, czyli nie wpływa na wydajność reakcji.

PYTANIA I ZADANIA

1. Ustaliła się równowaga reakcji opisanej równaniem: $A + B \rightleftharpoons C + D$, do której użyto po 1 molu substratów A i B. Wiadomo, że stała równowagi tej reakcji w temperaturze *T* wynosi 4. Oblicz, jak zmieni się liczba moli produktu C, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej zostaną wprowadzone dodatkowo 2 mole substratu A.
2. Podaj po jednym przykładzie reakcji, dla których wzrost ciśnienia:
   a) nie zmienia wydajności otrzymywania produktu;
   b) zwiększa wydajność otrzymywania produktu;
   c) zmniejsza wydajność otrzymywania produktu.
3. Synteza tlenku azotu(IV) przebiega zgodnie z równaniem: $\frac{1}{2} N_2 + O_2 \rightleftharpoons NO_2$ i entalpia tej reakcji wynosi + 33 kJ/mol. Określ, jaki wpływ na wydajność powstawania produktu ma:
   a) odebranie części tlenu z układu;
   b) wzrost ciśnienia w układzie;
   c) wzrost temperatury w układzie.

Szybkość reakcji chemicznej

Podczas reakcji stężenia substratów zmieniają się, więc zmienia się jej szybkość. Dla danego przedziału czasu można wyznaczyć **średnią szybkość reakcji**.

$$v_{śr.} = \frac{\Delta c_P}{\Delta t} = -\frac{\Delta c_s}{\Delta t}$$

Czynniki zwiększające szybkość reakcji	
reagenty stałe	**reagenty ciekłe lub gazowe**
rozdrobnienie	wzrost stężenia lub ciśnienia
mieszanie	
wzrost temperatury	
katalizator (substancja obniżająca energię aktywacji)	

Równanie kinetyczne

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot ...$$

Całkowity rząd reakcji jest sumą rzędów reakcji względem wszystkich reagentów.
Dla reakcji pierwszego rzędu okres półtrwania ($t_{1/2}$) nie zależy od początkowego stężenia.
Można go wyznaczyć ze wzoru:

$$c_t = c_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Równanie Arrheniusa

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}3 \cdot RT}$$

Energia aktywacji (E_a) to energia niezbędna do zainicjowania reakcji.

Układ

Reguła van't Hoffa

Wzrost temperatury o 10 °C zwiększa szybkość reakcji od dwóch do czterech razy.

Katalizator

to substancja, która zwiększa szybkość reakcji chemicznej, ale się w niej nie zużywa.

Katalizatory

- homogeniczne
- heterogeniczne

Energia wewnętrzna

jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek oraz ich energii wewnątrzcząsteczkowej, do której zalicza się m.in. energia wiązań chemicznych.

Funkcjami stanu są energia wewnętrzna i entalpia.

Prawo Hessa

Entalpia przemiany nie zależy od jej drogi, ale tylko od stanu początkowego i końcowego.

Entalpia reakcji (ΔH)

to ciepło pochłonięte lub wydzielone podczas reakcji w warunkach stałego ciśnienia.

gdy $p = \text{const.}$

$$\Delta H = E_{\text{produktów}} - E_{\text{substratów}}$$

Entalpia standardowa (ΔH°)

jest wyznaczana dla czystych substancji znajdujących się pod ciśnieniem 1000 hPa. Jej jednostką jest kJ/mol.

Efekty energetyczne reakcji chemicznych

reakcja endotermiczna
$\Delta H > 0$, energia produktów > energia substratów,
K_c rośnie ze wzrostem temperatury

reakcja egzotermiczna
$\Delta H < 0$, energia produktów < energia substratów,
K_c maleje ze wzrostem temperatury

Stężeniowa stała równowagi reakcji

Dla reakcji przedstawionej za pomocą ogólnych symboli: $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$ wyrażenie na stałą równowagi ma postać:

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

Reguła przekory

Jeżeli na układ pozostający w stanie równowagi działa jakiś czynnik zewnętrzny, układ ulega przemianie ograniczającej efekty działania tego czynnika.

$3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad \Delta H = -92$ kJ

Czynniki **zwiększające** lub **zmniejszające** wydajność otrzymywania amoniaku

- **zwiększające**:
  - wzrost ciśnienia
  - obniżenie temperatury
  - odprowadzanie produktu
  - dodatek któregoś z substratów
- **zmniejszające**:
  - obniżenie ciśnienia
  - wzrost temperatury
  - ubytek substratu

1. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Wartość entalpii reakcji zależy od energii substratów i energii produktów tej reakcji.	**P**	**F**
2.	Entalpia reakcji ma wartość ujemną w reakcjach egzotermicznych, a dodatnią w endotermicznych.	**P**	**F**
3.	Wartość entalpii reakcji jest wprost proporcjonalna do energii aktywacji.	**P**	**F**

2. W tabeli przedstawiono wyniki badania kinetyki reakcji opisanej równaniem: $A + B \longrightarrow C$.
Przeanalizuj te dane i wyciągnij wnioski dotyczące rzędu badanej reakcji ze względu na substraty A i B.
Zapisz w zeszycie równanie kinetyczne i podaj sumaryczny rząd tej reakcji.

[A], mol/dm^3	[B], mol/dm^3	$v \cdot 10^5$, $mol/(dm^3 \cdot s)$
0,1	0,1	3
0,2	0,1	3
0,3	0,1	3
0,2	0,2	12
0,2	0,3	27

3. Równanie kinetyczne pewnej reakcji ma postać: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^{1/2}$. **Oblicz, ile razy należy zwiększyć stężenie substratu B, żeby przy niezmienionym stężeniu substratu A szybkość reakcji wzrosła dwukrotnie.**

4. Badano zależność szybkości dwóch różnych reakcji chemicznych od temperatury. Okazało się, że stała szybkości reakcji I. praktycznie nie zależy od temperatury, a stała szybkości reakcji II. wraz ze wzrostem temperatury ulega znacznym zmianom.
a) Określ kierunek zmiany stałej szybkości reakcji II. ze wzrostem temperatury.
b) Przedstaw wniosek dotyczący porównania energii aktywacji reakcji I. i II.

Informacja do zadań 5. i 6.
Zmierzono entalpię reakcji powstawania tlenku azotu(II) oraz reakcji jego utleniania do tlenku azotu(IV).

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO \qquad \Delta H_1 = 181\ kJ$$
$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad \Delta H_2 = -131\ kJ$$

5. Na podstawie podanych wartości entalpii przedstaw wniosek dotyczący porównania sumarycznej energii wiązań w produktach i substratach tych dwóch reakcji.

6. Narysuj w zeszycie wykresy zmian energii podczas przebiegu jednej i drugiej reakcji. Zaznacz na wykresach wartości energii aktywacji i entalpii reakcji.

7. Poniżej przedstawiono równania kilku reakcji przebiegających w fazie gazowej.

1. $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)}$
2. $2\,NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$
3. $3\,H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)}$
4. $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$
5. $CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)}$
6. $2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,SO_{3(g)}$

Wśród wymienionych reakcji wskaż te, których wydajność się zwiększa, oraz te, których wydajność się zmniejsza po podwyższeniu ciśnienia.

8. Badano przebieg syntezy opisanej ogólnym schematem: $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2\,AB$. Po 30 min od rozpoczęcia reakcji zmierzono ilość powstałego produktu AB. Pierwszy eksperyment przeprowadzono bez użycia katalizatora, a drugi z katalizatorem. Stwierdzono, że w drugim eksperymencie liczba moli otrzymanego produktu była 1,5 razy większa niż w pierwszym.

a) Przedstaw wniosek, jaki można wyciągnąć z tego doświadczenia.

b) Wyjaśnij krótko rolę katalizatora w reakcjach chemicznych.

9. Próbkę N_2O_4 o masie 9,2 g ogrzewano w zamkniętym naczyniu o objętości 4 dm^3 przy stałej temperaturze *T*. Podczas ogrzewania zachodziła reakcja opisana równaniem:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$$

Po ustaleniu się równowagi stwierdzono, że w naczyniu znajduje się 0,045 mola N_2O_4. **Napisz w zeszycie wyrażenie na stałą równowagi tej reakcji i oblicz jej wartość w temperaturze *T*.**

10. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Na wartość energii aktywacji ma wpływ energia wiązań w substratach reakcji chemicznej.	**P**	**F**
2.	Energia aktywacji może mieć wartość dodatnią lub ujemną.	**P**	**F**
3.	Energia aktywacji to różnica między energią substratów i produktów.	**P**	**F**

11. W układzie, w temperaturze *T* przebiega reakcja opisana ogólnym równaniem:

$$A + B \longrightarrow C$$

Jej stała szybkości w tej temperaturze $k = 0{,}012\ dm^3/(mol \cdot s)$. Reakcja jest pierwszego rzędu ze względu na substrat A.

Ustal rząd reakcji ze względu na substrat B i oblicz jej szybkość w chwili, gdy stężenia reagentów wynoszą: [A] = 0,25 mol/dm^3, [B] = 0, 06 mol/dm^3.

12. Energia aktywacji reakcji $A + B \longrightarrow C + D$ wynosi 90 kJ/mol, a zmiana entalpii $\Delta H = -36$ kJ/mol. **Oblicz, ile wynosi energia aktywacji reakcji odwrotnej:**

$$\mathbf{C + D \longrightarrow A + B}$$

13. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wskaż P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Rząd reakcji jest sumą stężeń substratów.	**P**	**F**
2.	Stała szybkości reakcji jest współczynnikiem proporcjonalności w równaniu kinetycznym.	**P**	**F**
3.	Wartość energii aktywacji ma wpływ na zależność szybkości reakcji od temperatury.	**P**	**F**

14. Do układu zamkniętego, w którym znajdowało się 5 g magnezu, doprowadzono tlen. W układzie zachodziła następująca reakcja chemiczna:

$$2\,Mg_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,MgO_{(s)} \qquad \Delta H = -1204\ kJ$$

Oblicz masę magnezu pozostałego w układzie, jeżeli wiadomo, że w reakcji wydzieliło się 96 kJ ciepła. Wynik podaj z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.

15. W reaktorze, do którego wprowadzono mieszaninę tlenku węgla(II) i wodoru, w temperaturze 68 °C ustaliła się równowaga opisana równaniem:

$$CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

Stwierdzono, że równowagowe ciśnienia cząstkowe gazów wynoszą:

$$p_{CO} = 0{,}454\ MPa$$
$$p_{H_2} = 0{,}907\ MPa$$
$$p_{CH_3OH} = 0{,}510\ MPa$$

a) Oblicz stężeniową stałą równowagi reakcji w temperaturze 68 °C.

b) Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

W celu zwiększenia wydajności reakcji otrzymywania metanolu należy (zwiększyć / zmniejszyć) objętość układu reakcyjnego bez zmiany liczby moli reagentów.

16. W reaktorze o pojemności 1 dm^3, w temperaturze T, przebiegała reakcja opisana równaniem:

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Stała równowagi tej reakcji w temperaturze T wynosi 5,1. Po upływie czasu t od rozpoczęcia reakcji zmierzono stężenia wszystkich reagentów. Wynosiły one:
$[CO] = 0{,}2\ mol/dm^3$, $[H_2O] = 0{,}45\ mol/dm^3$, $[H_2] = 0{,}5\ mol/dm^3$ i $[CO_2] = 0{,}30\ mol/dm^3$.

a) Określ, czy po czasie *t* układ osiągnął stan równowagi.

b) Oblicz stężenia początkowe substratów, jeżeli wiadomo, że w stanie równowagi w temperaturze *T* stężenie CO_2 wynosiło $[CO_2] = 2{,}06\ mol/dm^3$, a w momencie zapoczątkowania reakcji w układzie znajdowały się gazy CO, H_2O i CO_2 w stosunku molowym 6 : 4 : 1.

c) Określ, czy reakcja $CO_{(g)}$ z $H_2O_{(g)}$ jest reakcją egzo- czy endotermiczną, jeżeli wiadomo, że wartość stałej równowagi reakcji prowadzonej w temperaturze wyższej niż *T* jest mniejsza niż 5,1.

17. Siarkowodór można otrzymać w reakcji wodoru z siarką. $\Delta H°$ tej reakcji wynosi –20 kJ/mol.

a) Do reaktora wprowadzono pył siarki i gazowy wodór. **Zapisz równanie obrazujące proces zachodzący w reaktorze w momencie, gdy układ reakcyjny osiągnął stan równowagi dynamicznej. Uwzględnij stan skupienia reagentów.**

b) Zapisz wyrażenie na stężeniową stałą równowagi reakcji syntezy siarkowodoru.

c) Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

Zwiększenie ciśnienia w układzie (zwiększy / zmniejszy / nie wpłynie na) wydajność reakcji otrzymywania siarkowodoru. Wzrost temperatury układu spowoduje (wzrost / spadek) wydajności reakcji syntezy siarkowodoru.

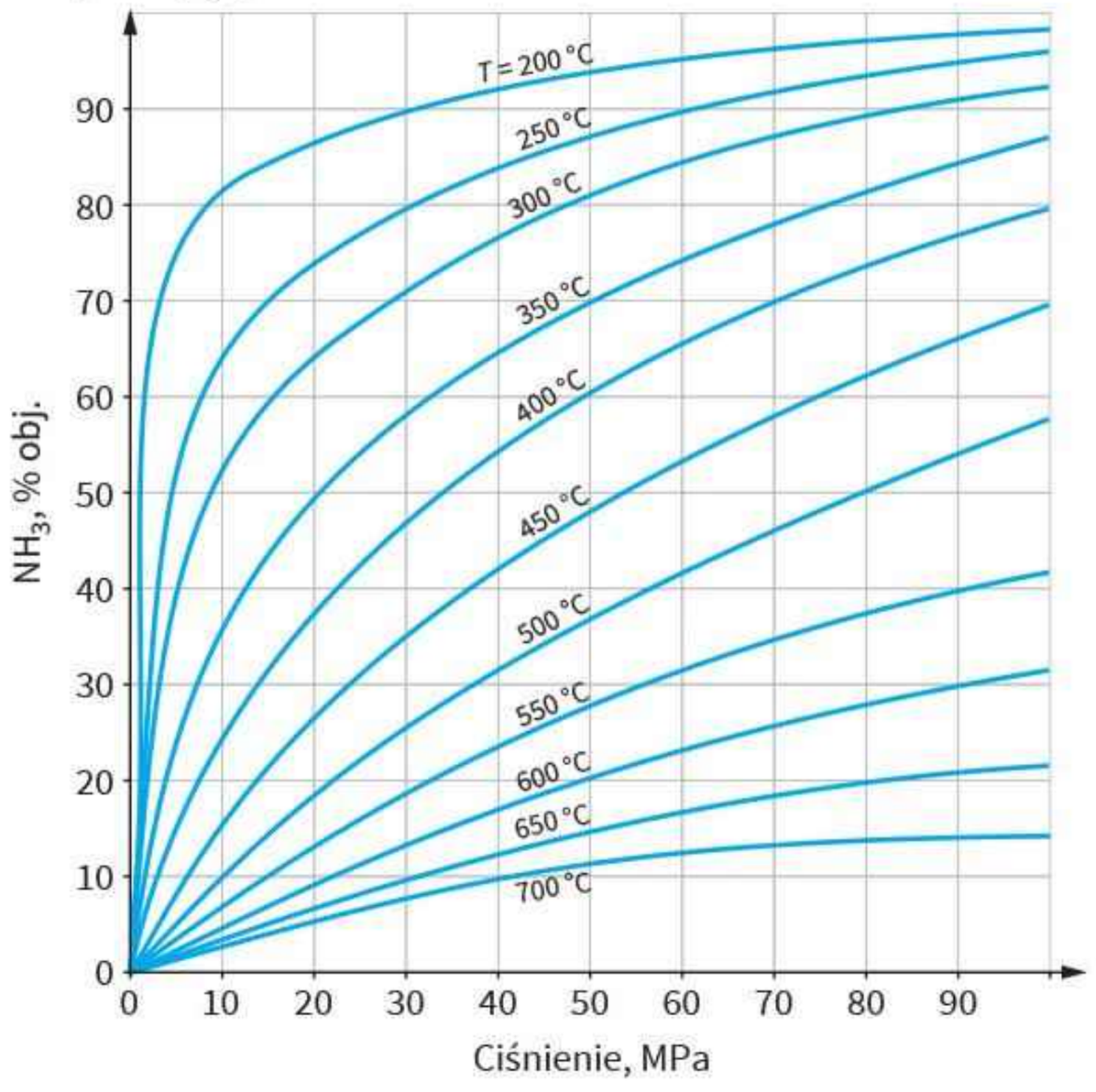
18. Poniżej podano równanie reakcji zapisane w formie jonowej oraz równanie kinetyczne tej reakcji.

$$3\ Fe^{3+} + 2\ I^- \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2,\ v = k \cdot c_{Fe^{3+}} \cdot c_{I^-}{}^2$$

Przepisz tekst do zeszytu z poprawnymi sformułowaniami.

Równanie kinetyczne (jest / nie jest) zgodne ze stechiometrią reakcji. Całkowity rząd reakcji wynosi (1 / 2 / 3). Jednostką stałej szybkości reakcji jest ($dm^{12} \cdot mol^{-4} \cdot s^{-1}$ / $dm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ / $dm^{-6} \cdot mol^2 \cdot s$). Dwukrotne zwiększenie stężenia anionów jodkowych bez zmiany stężenia kationów żelaza(III) spowoduje (2- / 4- / 6-)krotny wzrost szybkości reakcji. W celu 4-krotnego zmniejszenia szybkości reakcji bez zmiany stężenia anionów jodkowych należy (4- / 2-)krotnie zmniejszyć stężenie jonów żelaza(III).

19. Syntezę amoniaku metodą Habera i Boscha [bosza] prowadzi się w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury. Poniżej zamieszczono wykres obrazujący procentową zawartość amoniaku w mieszaninie równowagowej w zależności od temperatury i ciśnienia panujących w reaktorze.



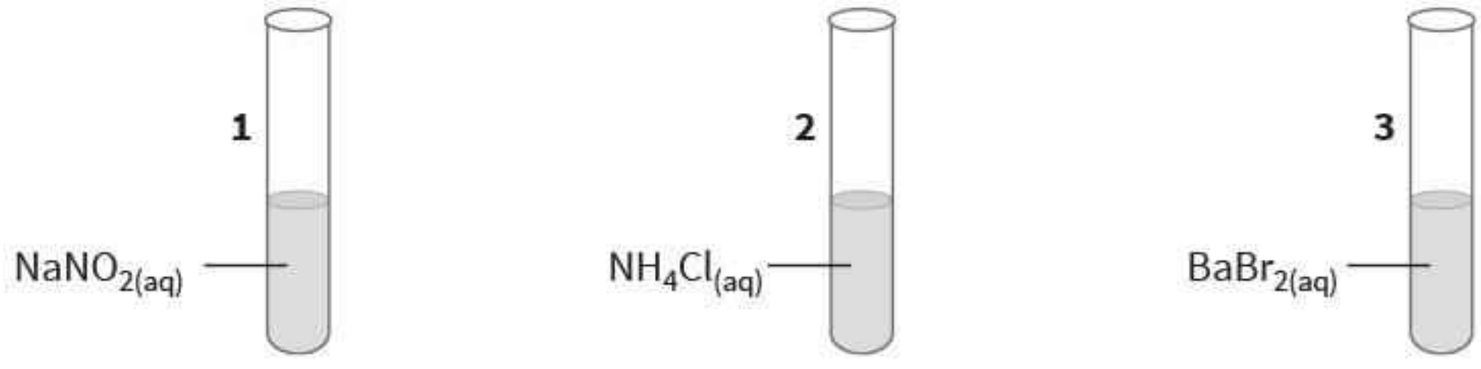
Na podstawie wykresu oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Synteza amoniaku z pierwiastków jest procesem egzotermicznym.	**P**	**F**
2.	Wzrost ciśnienia w warunkach izotermicznych spowoduje wzrost wydajności tworzenia amoniaku.	**P**	**F**
3.	Wydajność syntezy amoniaku w temperaturze 400 °C i pod ciśnieniem 40 MPa jest większa niż wydajność syntezy amoniaku w temperaturze 450 °C i pod ciśnieniem 75 MPa.	**P**	**F**
4.	Wartość stałej równowagi reakcji syntezy amoniaku jest wyższa w temperaturze 700 °C niż w temperaturze 200 °C.	**P**	**F**

1. Technik ma przygotować cztery roztwory, każdy o objętości 100 cm^3, ale o różnych wartościach pH, które mają wynosić: 2, 4, 11,5 i 13. W tym celu może użyć kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 i pipet wielomiarowych, służących do odmierzania różnych objętości roztworów. Ma też do dyspozycji wodę destylowaną oraz roztwory HCl i KOH o stężeniach 1 mol/dm^3.

Opisz krótko czynności, które musi wykonać technik w celu przygotowania roztworów o podanych wartościach pH.

2. W trzech probówkach przygotowano roztwory substancji, których wzory podano na schemacie.



Określ, jaki jest odczyn roztworów w probówkach. Tam, gdzie odczyn nie jest obojętny, napisz w formie jonowej równanie reakcji, która spowodowała tę zmianę odczynu.

3. Uczeń otrzymał do zbadania trzy stałe substancje umieszczone w naczyniach oznaczonych numerami 1, 2, 3. Wiadomo było, że zostały one wybrane z następującego zbioru odczynników:

$NaCl$, $CaCO_3$, NH_4Cl, K_2CO_3, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$

W pierwszym etapie doświadczenia uczeń miał użyć tylko wody destylowanej i uniwersalnego papierka wskaźnikowego, a w drugim etapie zbadać substancje nierozpuszczalne w wodzie za pomocą kwasu solnego. W tabeli są zebrane obserwacje dokonane przez ucznia.

Przeanalizuj informacje w tabeli i podaj wzory substancji 1, 2, 3.

Nr substancji	Rozpuszczalność w wodzie	Barwa papierka w roztworze	Działanie HCl
1	rozpuszcza się	żółta	–
2	nie rozpuszcza się	–	rozpuszcza się z wydzieleniem gazu
3	rozpuszcza się	niebieska	–

4. Fosfor tworzy kilka różnych kwasów tlenowych, m.in. kwas pirofosforowy o wzorze sumarycznym $H_4P_2O_7$.

a) Napisz w zeszycie równania wszystkich etapów dysocjacji tego kwasu.

b) Podaj wzory i nazwy dwóch wodoropirofosforanów potasu, w których kationy metalu zastąpiły dwa i cztery kationy H^+.

5. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

1.	Wzór empiryczny pokazuje stosunek liczby atomów pierwiastków tworzących dany związek.	**P**	**F**
2.	Wzór empiryczny zawsze się różni od wzoru rzeczywistego.	**P**	**F**
3.	Wzór empiryczny to inna nazwa wzoru sumarycznego	**P**	**F**

6. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Wybierz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

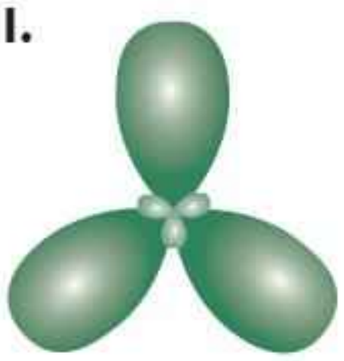
1.	Objętość molowa gazów zależy od ciśnienia i od temperatury.	**P**	**F**
2.	Mol wodoru ma w danych warunkach 2 razy mniejszą objętość niż mol helu, bo wodór występuje w cząsteczkach dwuatomowych, a hel w postaci pojedynczych atomów.	**P**	**F**
3.	Mol dowolnego gazu zajmuje taką samą objętość w 20 °C i pod ciśnieniem 100 kPa.	**P**	**F**
4.	Jednakowe objętości różnych gazów w warunkach normalnych zawierają taką samą liczbę cząsteczek.	**P**	**F**

7. Znajdź w 4. okresie pierwiastek, którego konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym spełnia następujący warunek: liczba kwantowa *m* przypisana elektronom tego atomu przybiera dwie wartości. Podaj symbol tego pierwiastka i przedstaw skróconą konfigurację elektronową w systemie graficznym.

8. Przyporządkuj pojęcia oznaczone literami a, b, c i d odpowiednim rysunkom oznaczonym cyframi I., II., III. i IV.

a. hybrydyzacja sp^3
b. wiązanie σ
c. orbital p
d. hybrydyzacja sp^2

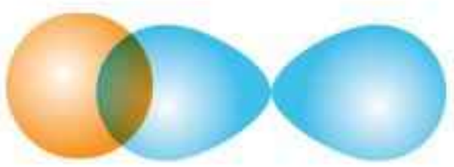
I.



II.



III.



IV.



9. Naturalny gal składa się z dwóch izotopów różniących się liczbą masową o 2. W jądrze cięższego z tych izotopów liczba neutronów jest o 40 większa niż liczba protonów. Masa atomowa galu wynosi 69,723 u.

Przeprowadź odpowiednie obliczenia i podaj skład izotopowy naturalnego galu w procentach liczby atomów. Przyjmij, że masy atomowe izotopów są równe ich liczbom masowym.

10. Analiza spaleniowa pewnego związku organicznego wykazała, że zawiera on 76,06 % mas. węgla, 12,68 % mas. wodoru, a resztę stanowi tlen.

Ustal wzór empiryczny tego związku.

11. Jedną z reakcji przebiegających w gazach wulkanicznych opisuje równanie:

$$2\,H_2S + SO_2 \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O$$

Oblicz, jaką sumaryczną objętość zajmowałyby gazowe substraty tej reakcji w temperaturze 200 °C i pod ciśnieniem 1600 hPa, jeżeli jej produktem byłoby 96 g siarki.

12. Odważono 970 mg stałego chromianu(VI) potasu i po rozpuszczeniu go w wodzie otrzymano 50 cm^3 roztworu, który następnie zmieszano ze 100 cm^3 roztworu $BaCl_2$ o stężeniu 0,5 mol/dm^3. W mieszaninie zaszła reakcja opisana równaniem:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow BaCrO_4\downarrow + 2\,KCl$$

Oblicz masę strąconego osadu.

13. **Oblicz stężenie molowe 20-procentowego roztworu amoniaku w wodzie, jeżeli jego gęstość wynosi 0,92 g/cm^3. Oblicz też, jaką objętość w warunkach normalnych zajęłby amoniak potrzebny do przygotowania 5 dm^3 takiego roztworu.**

14. W tabeli zamieszczone są wartości rozpuszczalności dwóch soli: KNO_2 i NH_4NO_3 w wodzie, w kilku temperaturach.

Na podstawie tych danych narysuj odpowiednie wykresy i podaj wartość temperatury, w której nasycone roztwory tych soli mają takie samo stężenie procentowe. Oblicz, ile wynosi to stężenie.

Wzór soli	Rozpuszczalność w g/100 g wody					
	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
KNO_2	117	190	289	420	602	934
NH_4NO_3	281	305	329	354	378	403

15. Do 30 cm^3 roztworu HNO_3 o stężeniu 10 % i gęstości 1,05 g/cm^3 dodano 10 cm^3 roztworu KOH o stężeniu 2 mol/dm^3.

Oblicz pH otrzymanej mieszaniny.

16. **Oblicz, jaką masę stałego NaOH należy dodać do 500 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 0,02 mol/dm^3, żeby pH wzrosło o 1,3.**

17. Przyrządzono roztwory o stężeniu 1 mol/dm^3 wymienionych niżej substancji i zmierzono ich pH. Następnie roztwory rozcieńczono i powtórzono pomiary pH.

Podaj wzory substancji 1 i 2, o których wiadomo, że:

1. po 10-krotnym rozcieńczeniu pH roztworu obniżyło się o 1.

2. po 100-krotnym rozcieńczeniu pH roztworu wzrosło o 1.

Substancje: NaCl, CH_3COOH, HCl, KOH, NH_3, H_2SO_4

18. W celu przygotowania dwóch buforów amonowych zmieszano:

1. 100 cm^3 roztworu NH_3 o stężeniu 1 mol/dm^3 i 60 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm^3
2. 100 cm^3 roztworu NH_4Cl o stężeniu 1 mol/dm^3 i 60 cm^3 roztworu KOH o stężeniu 1 mol/dm^3

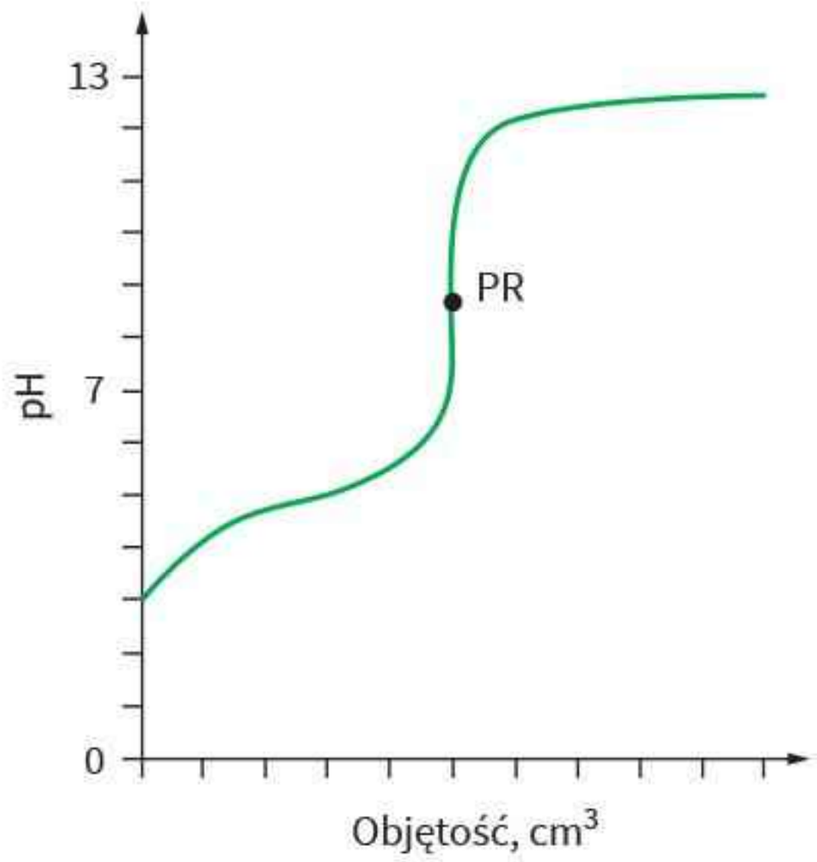
Oblicz, który z otrzymanych buforów miał wyższe pH.

19. **Oblicz, jakie jest stężenie roztworu kwasu chlorowego(I) (HClO), w którym stopień dysocjacji jest równy 0,1 %, p*K*a tego kwasu wynosi 7,53.**

20. W pewnych warunkach reakcja utleniania SO_2 do SO_3 przebiega z wydajnością 60 %.
Oblicz, ile m^3 SO_2 (w przeliczeniu na warunki normalne) należy użyć, aby otrzymać 12 kg SO_3.

21. Poniższy wykres przedstawia krzywą miareczkowania analitu A titrantem B. Oba roztwory miały stężenia 0,1 mol/dm^3.
Spośród wymienionych niżej substancji wskaż tę, która mogła być analitem A i tę, która mogła być titrantem B. Oblicz pH w punkcie równoważnikowym.

HNO_3, $KOH_{(aq)}$, H_2SO_4, $Na_2CO_{3(aq)}$, CH_3COOH



22. Rozpuszczalność dichromianu(VI) potasu ($K_2Cr_2O_7$) w temperaturze 20 °C wynosi 12,2 g/100 g wody, a w temperaturze 60 °C 46,5 g/100 g wody.
Oblicz, ile g tej soli można dodatkowo rozpuścić, jeżeli 200 g roztworu nasyconego w temperaturze 20 °C, ogrzeje się do temperatury 60 °C.

23. Zmieszano jednakowe objętości nasyconych roztworów węglanu baru ($BaCO_3$) i chromianu(VI) wapnia ($CaCrO_4$).
Oceń, czy strąci się osad chromianu(VI) baru ($BaCrO_4$).

24. Porównaj stężenia jonów wapnia w nasyconych roztworach: węglanu wapnia ($CaCO_3$) i fluorku wapnia (CaF_2).
Oblicz, w którym z tych roztworów stężenie Ca^{2+} jest większe, i ile razy.

25. Procesy metaboliczne zwykle utrzymują pH ludzkiej krwi w wąskim zakresie (7,35–7,45). Do kontrolowania pH krwi organizm używa układu kwas węglowy–jon wodorowęglanowy (bufor pH). Fizjologiczny stosunek stężeń HCO_3^- do H_2CO_3 we krwi wynosi 20 : 1, przy czym większość kwasu węglowego występuje w postaci rozpuszczonego CO_2. Gdy wzrasta stężenie HCO_3^-, rośnie również pH krwi. Jeśli pH krwi wzrośnie ponad normalny zakres, pojawia się tzw. alkaloza (zasadowica). I odwrotnie, pH krwi się obniża, gdy stosunek się zmniejsza; jeśli pH spadnie poniżej normalnego zakresu, pojawia się kwasica. Te stany są groźne dla życia i śmierć może nastąpić w ciągu minut.

(Na podstawie: Loretta Jones, Peter Atkins, Chemia ogólna, PWN 2014)

Przeanalizuj powyższy tekst, a następnie:

a) Napisz w zeszycie równanie reakcji wiązania jonów OH^- przez odpowiedni składnik buforu węglanowego występującego we krwi.

b) Oceń, czy wydychanie CO_2 podwyższa, czy obniża pH krwi.

26. Ułamek molowy x_A składnika A mieszaniny to stosunek liczby moli cząsteczek tego składnika do całkowitej liczby cząsteczek w mieszaninie.

$$\text{Ułamek molowy A} = \frac{\text{liczba moli A}}{\text{całkowita liczba moli}} \quad \text{lub} \quad x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \ldots}$$

Ciśnienie cząstkowe składnika mieszaniny gazowej jest proporcjonalne do ułamka molowego składnika: $p_A = x_A p$ gdzie p oznacza całkowite ciśnienie gazu.

(Na podstawie: Loretta Jones, Peter Atkins, Chemia ogólna, PWN 2014)

W zbiorniku o pojemności 2 dm^3 znajdowało się 21 g azotu i 40 g tlenu. Oblicz, jakie były ciśnienia cząstkowe obu gazów, jeżeli temperatura w zbiorniku wynosiła 200 °C.

27. Jednym z radioizotopów stosowanych w terapii nowotworów jest kobalt ^{60}Co. Jest on otrzymywany w wyniku trójetapowej przemiany, której pierwszy i trzeci etap polega na pochłonięciu neutronu przez odpowiedni nuklid, a w drugim etapie zachodzi rozpad β^-.

Przepisz do zeszytu i uzupełnij schematy wszystkich etapów syntezy izotopu ^{60}Co. Wpisz symbole i liczby masowe wszystkich nuklidów.

$$\square + {}^{1}_{0}n \longrightarrow \square$$

$$\square \longrightarrow \square + {}^{0}_{-1}n$$

$$\square + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{60}Co$$

28. W laboratorium obok naczynia ze stężonym roztworem amoniaku postawiono parownicę z bezwodnym chlorkiem glinu. Powietrze w pracowni było wilgotne i po pewnym czasie zauważono, że nad naczyniem z chlorkiem glinu pojawił się biały dym.

Napisz w zeszycie w formie cząsteczkowej dwa równania reakcji, które zachodziły kolejno i spowodowały taki efekt.

Reakcja w naczyniu z $AlCl_3$

Reakcja w powietrzu nad naczyniem

29. Mieszanina trzech części objętościowych HCl i jednej części objętościowej HNO_3 otrzymana ze stężonych wodnych roztworów kwasów, nosi nazwę wody królewskiej. Zawiera ona m.in. wolny chlor, jest więc bardzo silnym utleniaczem. Łatwo rozpuszcza nawet złoto (Au) i platynę (Pt), dzięki zdolności jonów Cl^- do stabilizowania kationów Au^{3+} i Pt^{2+}przez utworzenie kompleksów – ze złotem o liczbie koordynacyjnej 4, a z platyną o liczbie koordynacyjnej 6. Wodę królewską można również stosować do rozpuszczania trudno rozpuszczalnych soli, takich jak HgS ze względu na jej połączone zdolności utleniające i koordynujące.

(Na podstawie: F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Chemia nieorganiczna, PWN, 1998)

Podaj wzory i nazwy kompleksów złota i platyny, które powstają podczas rozpuszczania tych metali w wodzie królewskiej.

30. Stężenie jonów chlorkowych w wodzie można oznaczyć metodą miareczkowania strąceniowego. Titrantem jest roztwór azotanu(V) srebra(I) o znanym stężeniu. Podczas mieszania roztworów strąca się biały osad, ponieważ zachodzi reakcja opisana równaniem:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

Wskaźnikiem w tym miareczkowaniu jest chromian(VI) potasu. Jony chromianowe(VI) reagują z jonami srebra i dają czerwonobrunatny osad, który pojawia się w punkcie końcowym miareczkowania. Zachodzi wtedy reakcja opisana równaniem:

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{\,2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Wartości iloczynu rozpuszczalności: $K_{S\,AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ $K_{S\,Ag_2CrO_4} = 2{,}7 \cdot 10^{-12}$

Próbkę azotanu(V) srebra(I) o masie 1,02 g rozpuszczono w kolbie miarowej o pojemności 500 cm^3 i dopełniono wodą do „kreski". Tak przygotowanym roztworem napełniono biuretę. Do kolby stożkowej odmierzono pipetą 20 cm^3 roztworu NaCl o nieznanym stężeniu i dodano kilka kropli roztworu K_2CrO_4. Prowadzono miareczkowanie do chwili, gdy osad w kolbie zmienił zabarwienie. Odczytana na podziałce biurety objętość titranta wynosiła 28,6 cm^3.

a) Oblicz, jakie było badane stężenie jonów chlorkowych.

b) Oblicz stężenia jonów Ag^+ w nasyconych roztworach chlorku srebra(I) oraz chromianu(VI) srebra(I) i wyjaśnij, dlaczego barwny osad pojawia się dopiero w punkcie końcowym miareczkowania.

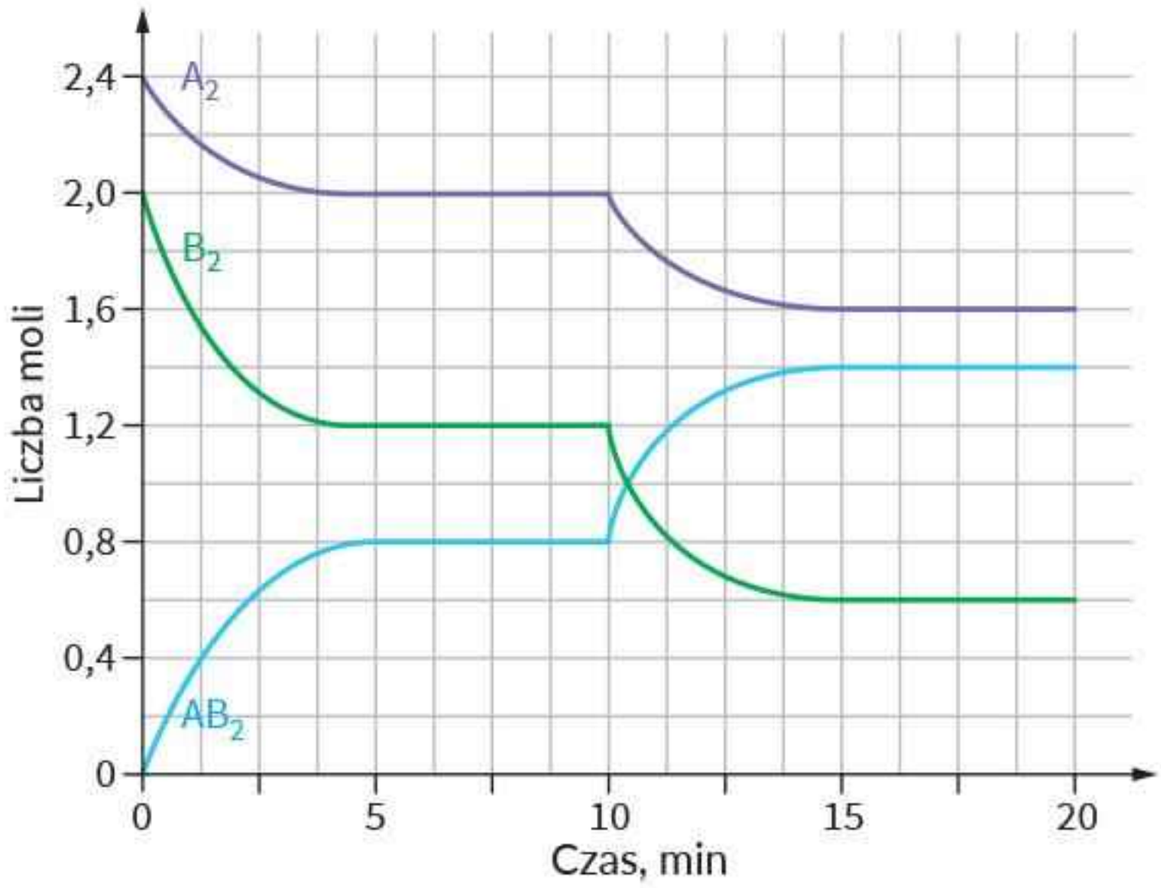
31. W tabeli podane są wartości promieni jonowych kationów w pm (pikometr – 10^{-12} m).

Li^+ ☐	Be^{2+} 45	B^{3+} ☐
Na^+ 102	Mg^{2+} 72	Al^{3+} ☐
K^+ 138	Ca^{2+} ☐	Ga^{2+} ☐
Rb^+ ☐	Sr^{2+} 118	In^{3+} 80
Cs^+ 167	Ba^{2+} 135	Tl^{3+} 89

Weź pod uwagę zmienność promieni jonowych w okresach oraz grupach układu okresowego, przepisz tabelę do zeszytu i uzupełnij brakujące miejsca odpowiednimi wartościami wybranymi spośród podanych poniżej.

100, 54, 23, 76, 152, 62

32. W reaktorze o pojemności 5 dm^3 przebiegała reakcja w fazie gazowej (wszystkie reagenty były gazami). Entalpia tej reakcji miała wartość ujemną. Na poniższym wykresie przestawione są krzywe zależności liczb moli reagentów od czasu. Początkowo reakcja biegła w temperaturze T_1, a po pewnym czasie została zmieniona na T_2.



a) Napisz w zeszycie równanie opisanej reakcji. Reagenty przedstaw za pomocą ogólnych wzorów podanych na wykresie.

b) Napisz w zeszycie wzór na stałą równowagi K_c i oblicz jej wartość w temperaturze T_1.

c) Określ, po jakim czasie nastąpiła zmiana temperatury i jaki był kierunek tej zmiany (podwyższenie czy obniżenie temperatury).

d) Oceń, czy podobny efekt można byłoby osiągnąć poprzez zmianę ciśnienia w reaktorze lub zastosowanie katalizatora.

33. Równanie kinetyczne reakcji, przebiegającej z udziałem substratów A i B, ma postać: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$. **Oceń, jak powinno się zmienić stężenie substratu B, żeby po dwukrotnym zmniejszeniu stężenia substratu A szybkość reakcji nie uległa zmianie.**

34. Na podstawie wartości standardowych entalpii tworzenia zamieszczonych w tabeli, oblicz wartość standardowej entalpii syntezy chlorku amonu z amoniaku i chlorowodoru, która przebiega zgodnie z równaniem:

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$$

Związek chemiczny	ΔH°_t, kJ/mol
$HCl_{(g)}$	–92,3
$NH_{3(g)}$	–45,9
$NH_4Cl_{(s)}$	–314,4

35. Fosgen to związek o wzorze $COCl_2$, który był stosowany jako gaz bojowy podczas I wojny światowej, a obecnie jest jednym z surowców do produkcji niektórych tworzyw sztucznych i środków ochrony roślin. Synteza fosgenu przebiega zgodnie z równaniem:

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow COCl_{2(g)}$$

Oblicz wartość entalpii tej reakcji, jako różnicę energii wiązań w substratach i w produktach.

Wiązanie	Energia, kJ/mol
C–O	345
C=O	715
C≡O	1070
C–Cl	351
Cl–Cl	239

ODPOWIEDZI DO ZADAŃ RACHUNKOWYCH

s. 21

Zadanie 1. 6,93 u

Zadanie 2. 72,5 % ^{63}Cu i 27,5 % ^{65}Cu

Zadanie 3. 38,6 % K
13,9 % N

Zadanie 4. $m_S : m_O = 1 : 1$

s. 27

Zadanie 1. a) 4,5 mol
b) 2 mol
c) 0,5 mol

Zadanie 2. $6{,}64 \cdot 10^{-23}$ g

Zadanie 5. $6{,}02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek H_2O
$6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomów O
$12{,}04 \cdot 10^{23}$ atomów H

Zadanie 6. $M_{HBr} = 81$ g/mol
$M_{C_2H_5OH} = 46$ g/mol
$M_{Ca_3(PO_4)_2} = 310$ g/mol
$M_{CuSO_4 \cdot 5\,H_2O} = 250$ g/mol

Zadanie 7. 2,4 g

s. 31

Zadanie 2. $Na_2S_2O_3$

Zadanie 3. C_2H_4

s. 38

Zadanie 1. $n_H : n_O = 2 : 1$
$m_H : m_O = 1 : 8$
$V_H : V_O = 2 : 1$

Zadanie 3. 2,24 dm^3

Zadanie 4. Gęstości gazów:
$d_{H_2} = 0{,}089$ g/dm^3
$d_{O_2} = 1{,}429$ g/dm^3
$d_{He} = 0{,}179$ g/dm^3
$d_{CO_2} = 1{,}964$ g/dm^3

s. 49

Zadanie 2. $t_{1/2} = 90$ dni

Zadanie 3. 36 dni

s. 58

Zadanie 8. $C_4H_{10}O$

Zadanie 9. 40,32 dm^3

Zadanie 10. 96 %

Zadanie 11. 480 g

Zadanie 12. 10 : 7

s. 59

Zadanie 14. 9,86 % ^{86}Sr i 7,00 % ^{87}Sr

Zadanie 17. KO, K_2O_2

s. 60

Zadanie 19. 44,5 dnia

Zadanie 21. a) $H_2S_2O_6$
b) $1{,}505 \cdot 10^{24}$ atomów

s. 161

Zadanie 4. 293,3 g

s. 166

Zadanie 1. 25 %

Zadanie 2. 6 g soli, 114 g wody

Zadanie 3. 48 %

Zadanie 4. 22 g

Zadanie 5. 12,5 g soli, 50 g wody

s. 171

Zadanie 1. 14,3 g

Zadanie 2. 68,6 g

Zadanie 3. 2,74 g

s. 175

Zadanie 1. 20 cm^3

Zadanie 2. 15 : 8

Zadanie 3. 37,8 g

Zadanie 4. 40 g/mol

s. 177

Zadanie 6. 300 g

s. 178

Zadanie 9. 52,5 g

Zadanie 10. 1 mol/dm^3

Zadanie 11. 1 dm^3

Zadanie 12. 4 mol/dm^3

s. 179

Zadanie 15. 66,53 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$

Zadanie 17. 4,06 mol/dm^3

s. 196

Zadanie 1. C, B, A

Zadanie 2. 12,3

Zadanie 3. W obu roztworach pH wzrosło o 0,3

s. 200

Zadanie 3. 0,054 mol/dm^3

s. 206

Zadanie 1. 9 %

Zadanie 2. 2,4

Zadanie 3. $c_m = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, pH = 11,5

s. 217

Zadanie 4. 9

s. 226

Zadanie 1. $c_x = 0{,}224$ mol/dm^3, $m_x = 0{,}896$ g

Zadanie 2. 5,2

Zadanie 3. 0,125 mol/dm^3

s. 234

Zadanie 1. $S(Ag_2CrO_4) = 6{,}50 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3
$S(Ag_3PO_4) = 4{,}26 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3

Zadanie 2. $5{,}5 \cdot 10^{-12}$ mol/dm^3

Zadanie 3. 200 razy

s. 238

Zadanie 1. Uczeń 1 – nie
Uczeń 2 – tak

s. 239

Zadanie 8. $5{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3

Zadanie 9. $\alpha_1 = 7{,}96$ %, $\alpha_2 = 0{,}5$ %

Zadanie 12. 0,156 g KCl

s. 240

Zadanie 16. 10,40

Zadanie 17. 10,35

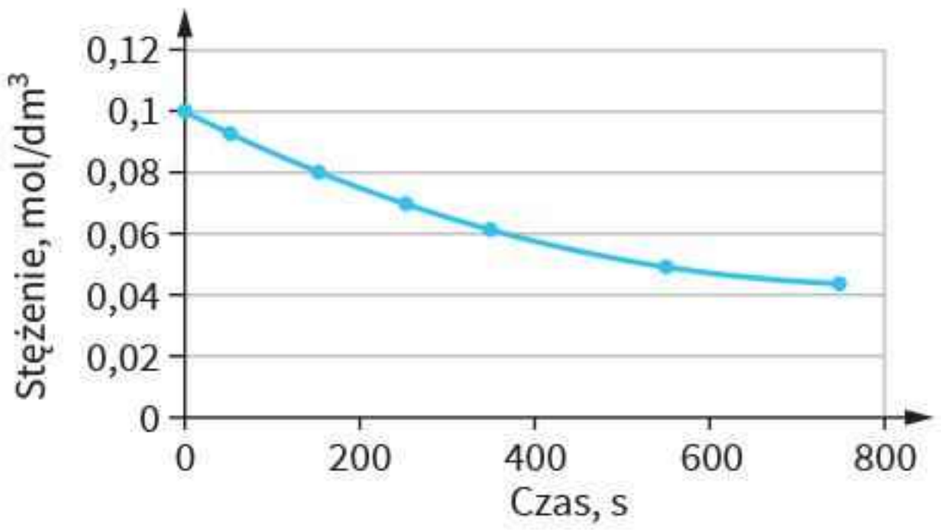
s. 249

Zadanie 1.

W drugiej zlewce reakcja zachodzi szybciej.

Zadanie 2. $c_B = 0{,}013$ mol/dm^3

Zadanie 3. a)

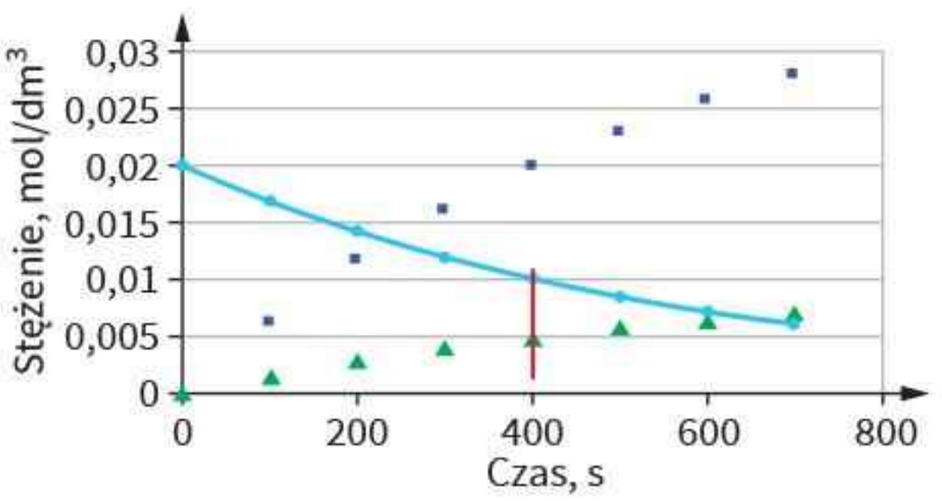


b) $v_{śr.(0–100)} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/(dm^3 · s)
$v_{śr.(500–600)} = 4{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/(dm^3 · s)
Średnia szybkość reakcji maleje w miarę upływu czasu, gdyż zmniejsza się stężenie substratu.

Zadanie 4. $v = 0{,}12$ mol/(dm^3 · s)

s. 257

Zadanie 1.



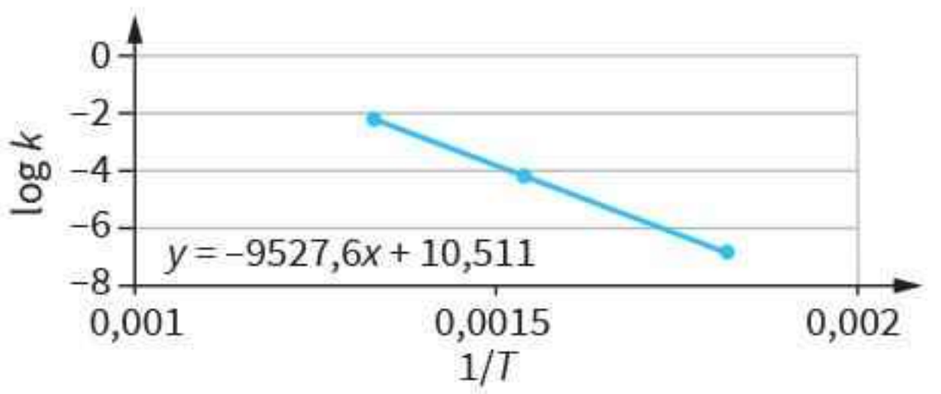
Okres półtrwania N_2O_5 wynosi 400 s.

Zadanie 2. $v = k \cdot [Y]^2$

Zadanie 3. $v_2 = (3 / 16) \cdot v_1 = 0{,}1875 \cdot v_1$

s. 262

Zadanie 3.



$E_a = 182$ kJ/mol

s. 275

Zadanie 2. $6 \cdot 387 > (942 + 3 \cdot 432)$
reakcja jest egzoenergetyczna

Zadanie 3. $\Delta E = 273{,}5$ kJ/mol HF

s. 282

Zadanie 2. $\Delta H_{skrapl.} = -10{,}7$ kJ

Zadanie 3. $\Delta H^\circ_t = -105{,}3$ kJ/mol

s. 290

Zadanie 3. $[CO_2] = 0{,}04$ mol/dm^3
$[H_2] = 0{,}09$ mol/dm^3
$[CO] = 0{,}06$ mol/dm^3
$[H_2O] = 0{,}06$ mol/dm^3

s. 299

Zadanie 3. 4 razy

s. 300

Zadanie 9. $K_c = 0{,}02$

Zadanie 11. Reakcja 2. rzędu względem substratu B
$v = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/(dm$^3 \cdot$ s)

Zadanie 12. $E_a = 126$ kJ/mol

s. 301

Zadanie 14. 1,17 g

Zadanie 15. a) K_c =10,98

Zadanie 16. b) $c_{CO} = 3$ mol/dm^3
$c_{H_2O} = 2$ mol/dm^3

s. 304

Zadanie 9. 63,85 % ^{69}Ga i 36,15 % ^{71}Ga

s. 305

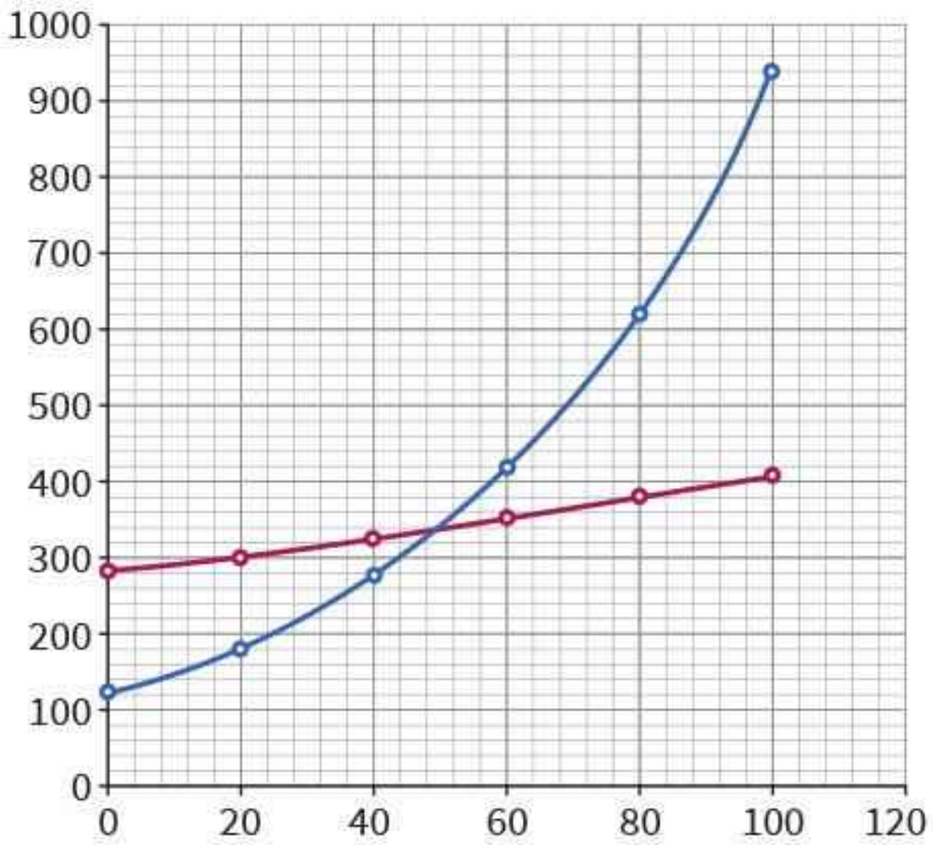
Zadanie 10. $C_9H_{18}O$

Zadanie 11. 73,7 dm^3

Zadanie 12. 1,265 g

Zadanie 13. $c_m = 10{,}8$ mol/dm^3, $V = 1{,}2$ m^3

Zadanie 14. 50 °C, $c_p = 77{,}3$ %



Zadanie 15. 0,125

Zadanie 16. 380 mg

Zadanie 17. 1. KOH
2. CH_3COOH

s. 306

Zadanie 18. 1. pH = 9,0
2. pH = 9,4

Zadanie 19. ok. 0,03 mol/dm^3

Zadanie 20. 5,6 m^3

Zadanie 21. A. CH_3COOH
B. KOH
pH = 8,75

Zadanie 22. 61,14 g soli

Zadanie 23. $[Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-7} > K_S$

Zadanie 24. 3,5 razy większe w roztworze CaF_2

s. 307

Zadanie 26. $p_{N_2} \approx 14741$ hPa
$p_{O_2} \approx 24568$ hPa

s. 308

Zadanie 30. a) 0,017 mol/dm^3
b) $[Ag^+]_{AgCl} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3
$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3

s. 309

Zadanie 32. b) $K_c = 1{,}1$

Zadanie 33. Stężenie B powinno wzrosnąć 4 razy

Zadanie 34. $\Delta H = -176{,}2$ kJ/mol

Zadanie 35. $\Delta H = -130$ kJ/mol

PRZEDROSTKI JEDNOSTEK MIAR

Nazwa	Oznaczenie	Mnożnik
deka-	da	10^1
hekto-	h	10^2
kilo-	k	10^3
mega-	M	10^6
giga-	G	10^9
tera-	T	10^{12}

Nazwa	Oznaczenie	Mnożnik
decy-	d	10^{-1}
centy-	c	10^{-2}
mili-	m	10^{-3}
mikro-	μ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
piko-	p	10^{-12}

ZAMIANA JEDNOSTEK

Jak zamienić 1 g na mg?

Mili- (m-) oznacza 10^{-3}, czyli $1\text{ mg} = 10^{-3}\text{ g}$.

$$1\text{ mg} = 10^{-3}\text{ g} \mid : 10^{-3}$$

$$\frac{1\text{ mg}}{10^{-3}} = 1\text{ g}$$

$$1\text{ g} = 10^{3}\text{ mg}$$

Jak zamienić 1 g na kg?

Kilo- (k-) oznacza 10^3, czyli $1\text{ kg} = 10^3\text{ g}$.

$$1\text{ kg} = 10^{3}\text{ g} \mid : 10^{3}$$

$$\frac{1\text{ kg}}{10^{3}} = 1\text{ g}$$

$$1\text{ g} = 10^{-3}\text{ kg}$$

Jak zmienić 1 m^3 na cm^3?

Centy- (c-) oznacza 10^{-2}, czyli $1\text{ cm} = 10^{-2}\text{ m}$.

$$(1\text{ cm})^3 = (10^{-2}\text{ m})^3$$

$$1\text{ cm}^3 = (10^{-2})^3\text{ m}^3$$

$$1\text{ cm}^3 = 10^{-6}\text{ m}^3 \mid : 10^{-6}$$

$$\frac{1\text{ cm}^3}{10^{-6}} = 1\text{ m}^3$$

$$1\text{ m}^3 = 10^{6}\text{ cm}^3$$

Jak zamienić 1 m^3 na dm^3?

Decy- (d-) oznacza 10^{-1}, czyli $1\text{ dm} = 10^{-1}\text{ m}$.

$$(1\text{ dm})^3 = (10^{-1}\text{ m})^3$$

$$1\text{ dm}^3 = (10^{-1})^3\text{ m}^3$$

$$1\text{ dm}^3 = 10^{-3}\text{ m}^3 \mid : 10^{-3}$$

$$\frac{1\text{ dm}^3}{10^{-3}} = 1\text{ m}^3$$

$$1\text{ m}^3 = 10^{3}\text{ dm}^3$$

Jak zamienić 1 dm^3 na cm^3 oraz 1 cm^3 na dm^3?

$1\text{ m}^3 = 10^3\text{ dm}^3$ oraz $1\text{ m}^3 = 10^6\text{ cm}^3$, więc:

$$10^3\text{ dm}^3 = 10^6\text{ cm}^3 \mid : 10^3$$

$$1\text{ dm}^3 = 10^3\text{ cm}^3 \mid : 10^3$$

$$\frac{1\text{ dm}^3}{10^3} = 1\text{ cm}^3$$

$$1\text{ cm}^3 = 10^{-3}\text{ dm}^3$$

Przykłady zamiany jednostek

Masa	
mg → g	$317\text{ mg} = 317 \cdot 10^{-3}\text{ g} = 0{,}317\text{ g}$
g → mg	$12\text{ g} = 12 \cdot 10^{3}\text{ mg} = 12\,000\text{ mg}$

Objętość	
$cm^3 \to dm^3$	$500\text{ cm}^3 = 500 \cdot 10^{-3}\text{ dm}^3 = 0{,}5\text{ dm}^3$
$dm^3 \to cm^3$	$200\text{ dm}^3 = 200 \cdot 10^{3}\text{ cm}^3 = 200\,000\text{ cm}^3$

Gęstość	
$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \to \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$1{,}29\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1{,}29 \cdot \frac{10^3\text{ g}}{10^6\text{ cm}^3} = 1{,}29 \cdot 10^{3-6}\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1{,}29 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 0{,}00129\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

STAŁE DYSOCJACJI WYBRANYCH KWASÓW W ROZTWORACH WODNYCH W 25 °C

Wzór kwasu	Stała dysocjacji K_a	pK_a ($-\log K_a$)
HF	$K_a = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$	3,2
HCl	$K_a = 1{,}0 \cdot 10^{7}$	–7,0
HBr	$K_a = 3{,}0 \cdot 10^{9}$	–9,5
HI	$K_a = 1{,}0 \cdot 10^{9}$	–9,0
HCN	$K_a = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,2
HClO	$K_a = 4{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,4
$HClO_4$	$K_a = 1{,}0 \cdot 10^{8}$	–8,0
HBrO	$K_a = 2{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,6
H_2CO_3	$K_{a1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$	6,4 10,3
H_3PO_4	$K_{a1} = 6{,}9 \cdot 10^{-3}$ $K_{a2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $K_{a3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$	2,2 7,2 12,3
H_2S	$K_{a1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$ $K_{a2} = 1{,}0 \cdot 10^{-19}$	7,1 19,0
H_2SO_3	$K_{a1} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$	1,9 7,2
HCOOH	$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,8
CH_3COOH	$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,8
$H_2C_2O_4$ (kwas szczawiowy)	$K_{a1} = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,3 3,8
C_6H_5OH (fenol)	$K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10,0

STAŁE DYSOCJACJI WYBRANYCH ZASAD W ROZTWORACH WODNYCH W 25 °C

Nazwa zasady	Stała dysocjacji K_b	pK_b ($-\log K_b$)
amoniak	$K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,8
metyloamina	$K_b = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,3
dimetyloamina	$K_b = 5{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,3
trimetyloamina	$K_b = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,2

ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI SUBSTANCJI TRUDNO ROZPUSZCZALNYCH W 25 °C

Wzór	Nazwa	K_S	pK_S
AgCl	chlorek srebra(I)	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	9,8
AgI	jodek srebra(I)	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$	16,1
Ag_3PO_4	fosforan(V) srebra(I)	$8{,}9 \cdot 10^{-17}$	16,1
Ag_2SO_4	siarczan(VI) srebra(I)	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	4,9
$Al(OH)_3$	wodorotlenek glinu	$3{,}2 \cdot 10^{-31}$	30,5
$BaCO_3$	węglan baru	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$	8,6
$BaCrO_4$	chromian(VI) baru	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,9
BaF_2	fluorek baru	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	6,7
$Ba(OH)_2$	wodorotlenek baru	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,7
$Ba_3(PO_4)_2$	fosforan(V) baru	$3{,}2 \cdot 10^{-30}$	29,5
$BaSO_4$	siarczan(VI) baru	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	10,0
$CaCO_3$	węglan wapnia	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$	8,5
$CaCrO_4$	chromian(VI) wapnia	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,6
CaF_2	fluorek wapnia	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$	10,5
$Ca(OH)_2$	wodorotlenek wapnia	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	5,3
$Ca_3(PO_4)_2$	fosforan(V) wapnia	$2{,}1 \cdot 10^{-33}$	32,7
$CaSO_4$	siarczan(VI) wapnia	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	4,3
$Cu(OH)_2$	wodorotlenek miedzi(II)	$2{,}0 \cdot 10^{-20}$	19,7
$FePO_4$	fosforan(V) żelaza(III)	$1{,}0 \cdot 10^{-32}$	32,0
$KClO_4$	chloran(VII) potasu	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	2,0
$MgCO_3$	węglan magnezu	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	5,2
$Mg(OH)_2$	wodorotlenek magnezu	$5{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,3
$Mg_3(PO_4)_2$	fosforan(V) magnezu	$1{,}0 \cdot 10^{-24}$	24,0
$MnCO_3$	węglan manganu	$3{,}9 \cdot 10^{-10}$	9,4
$Mn(OH)_2$	wodorotlenek manganu	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$	8,7
PbI_2	jodek ołowiu(II)	$9{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,0
$PbSO_4$	siarczan(VI) ołowiu(II)	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	8,6

WAŻNIEJSZE NATURALNE IZOTOPY PROMIENIOTWÓRCZE

Pierwiastek	Izotopy	Czas połowicznego rozpadu ($t_{1/2}$)	Naturalna zawartość izotopu, % (całkowita masa)	Rodzaj przemiany	Produkt przemiany
wodór	^{3}H	12,26 lat	10^{-10} (3,5 kg)	β^-	^{3}He
węgiel	^{14}C	5730 lat	(75 t)	β^-	^{14}N
sód	^{22}Na	2,62 lat	(1,9 g)	β^+	^{22}Ne
glin	^{26}Al	$7{,}4 \cdot 10^{5}$ lat	(1,1 t)	β^+	^{26}Mg
krzem	^{32}Si	650 lat	(2,0 kg)	β^-	^{32}P
fosfor	^{32}P ^{33}P	14,28 d 24,4 d	(0,4 g) (0,6 g)	β^- β^-	^{32}S ^{33}S
siarka	^{35}S	88 d	(4,5 g)	β^-	^{35}Cl
chlor	^{36}Cl	$3{,}08 \cdot 10^{5}$ lat	(15 t)	β^-	^{36}Ar
argon	^{39}Ar	269 lat	(22 kg)	β^-	^{39}K
potas	^{40}K	$1{,}31 \cdot 10^{8}$ lat	0,0119	β^- (90 %) K (~10 %)	^{40}Ca ^{40}Ar
rubid	^{87}Rb	$2{,}8 \cdot 10^{10}$ lat	27,85	β^-	^{87}Sr
ind	^{115}In	$\sim 6 \cdot 10^{14}$ lat	95,77	β^-	^{115}Sn
lantan	^{138}La	$1{,}12 \cdot 10^{11}$ lat	0,089	K β^-	^{138}Ba ^{138}Ce
samar	^{147}Sm	$1{,}05 \cdot 10^{11}$ lat	15,07	α	^{143}Nd
ołów	^{210}Pb	20,4 lat	$< 10^{-6}$	β^-	^{210}Bi
bizmut	^{209}Bi	$1{,}9 \cdot 10^{19}$ lat	100	α	^{205}Tl
polon	^{210}Po	138 d	–	α	^{206}Pb
radon	^{220}Rn ^{222}Rn	55,3 s 3,8 d	– –	α α	^{216}Po ^{218}Po
frans	^{223}Fr	22 min	–	β^-	^{223}Ra
rad	^{226}Ra ^{228}Ra	1602 lat 6,7 lat	– –	α β^-	^{222}Rn ^{228}Ac
aktyn	^{228}Ac	6,13 h	–	β^-	^{228}Th
tor	^{232}Th	$1{,}4 \cdot 10^{10}$ lat	100	α	^{228}Ra
uran	^{235}U ^{238}U	$7{,}13 \cdot 10^{8}$ lat $4{,}51 \cdot 10^{9}$ lat	0,7115 99,28	α α	^{231}Th ^{234}Th
pluton	^{239}Pu	$2{,}4 \cdot 10^{3}$ lat	–	α	^{235}U

ROZPUSZCZALNOŚĆ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY

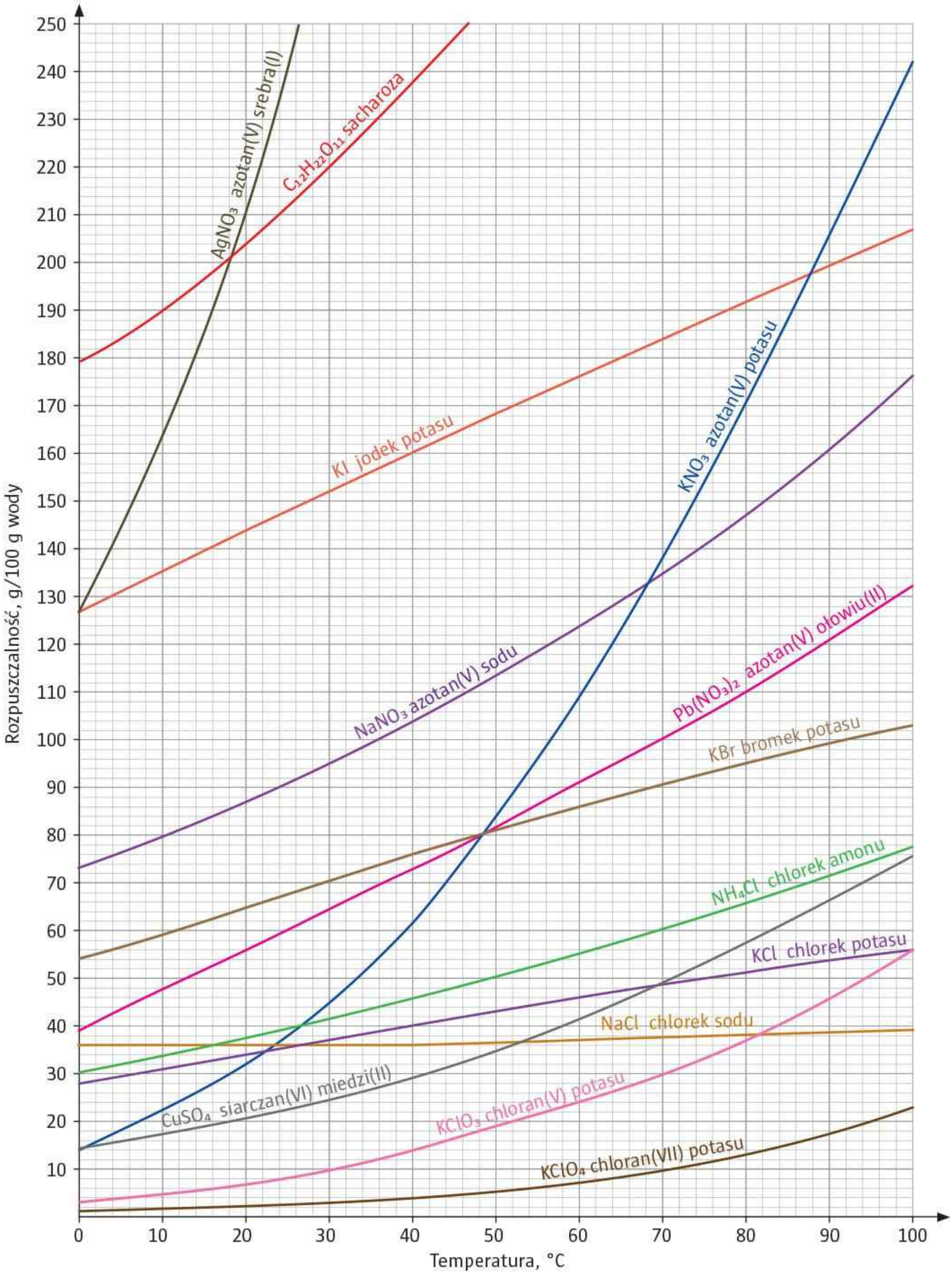
Wzór lub nazwa związku	Rozpuszczalność substancji, g/100 g H_2O			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Substancje stałe				
$AgNO_3$	210	318	446	585
$Ca(OH)_2$	0,16	0,13	0,11	0,09
KCl	34,2	40,2	45,9	51,2
$KClO_3$	7,25	13,8	23,6	37,5
$KCrO_4$	63,8	68,2	72,3	76,0
$K_2Cr_2O_7$	12,2	26,2	46,5	70,9
KI	144,0	160,5	176,4	191,8
$KMnO_4$	6,3	12,5	22,2	27,0
KNO_3	31,9	62,9	109,0	170,9
NH_4Cl	37,1	45,8	55,3	65,7
$(NH_4)_2SO_4$	75,2	80,8	87,2	94,2
NaCl	35,9	36,4	37,1	38,0
NaF	4,1	4,4	4,7	4,9
$NaHCO_3$	9,6	12,7	16,2	19,9
$NaNO_3$	87,2	104,0	123,8	147,5
$PbCl_2$	1,0	1,4	2,0	2,6
sacharoza	204	238	288	363
glukoza	91	161	277	441
Gazy				
CO_2	0,167	0,097	0,058	0,027
HCl	72,1	63,3	56,1	48,0
O_2	0,0043	0,0031	0,0023	0,0014
H_2S	0,39	0,25	0,15	0,07
NH_3	52,2	32,2	23,8	15,4
SO_2	10,6	5,5	3,3	2,1

WARTOŚCI STANDARDOWYCH MOLOWYCH ENTALPII TWORZENIA I STANDARDOWYCH MOLOWYCH ENTALPII SPALANIA WYBRANYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Wartości standardowych molowych entalpii tworzenia	
Wzór związku	ΔH_t°, kJ/mol
$Al_2O_{3(s)}$	–1675,7
$CO_{(g)}$	–110,5
$CO_{2(g)}$	–393,5
$CaC_{2(s)}$	–62,8
$CaO_{(s)}$	–634,9
$Ca(OH)_{2(s)}$	–985,9
$Cr_2O_{3(s)}$	–1140,6
$FeO_{(s)}$	–266,5
$Fe_2O_{3(s)}$	–822,1
$FeS_{(s)}$	–95,1
$HBr_{(g)}$	–36,3
$HCl_{(g)}$	–92,3
$HF_{(g)}$	–273,3
$HI_{(g)}$	26,5
$H_2O_{(c)}$	–285,8
$H_2O_{(g)}$	–241,8
$H_2S_{(g)}$	–20,6
$MgO_{(s)}$	-601,6
$MnO_{2(s)}$	–521,9
$NH_{3(g)}$	–45,9
$NO_{(g)}$	91,3
$NO_{2(g)}$	34,2
$NaCl_{(s)}$	–411,3
$SiO_{2(s)}$	–910,7
$AlF_{3(s)}$	–1510,4
$AlCl_{3(s)}$	–695,3
$BaSO_{4(s)}$	–1473,2
$CaCl_{2(s)}$	–795,4
$Ca_3(PO_4)_{2(s)}$	–4120,8
$KCl_{(s)}$	–436,5
$KI_{(s)}$	–327,9
$NH_4Cl_{(s)}$	–314,4
$Na_2CO_{3(s)}$	–1130,7

Wartości standardowych molowych entalpii spalania	
Nazwa związku	ΔH_s°, kJ/mol
benzen	–3268,4
butan	–2877,6
etan	–1560,5
etanol	–1357,2
eten	–1411,1
etyn	–1300,3
glicerol	–1655,4
glukoza	–2802,7
heksan	–4163,2
kwas benzoesowy	–3226,9
kwas etanowy	–868,8
kwas stearynowy	–11280,0
metan	–890,6
metanol	–726,3
pentan	–3509,0
propan	–2219,2
sacharoza	–5640,2
toluen	–3910,3

KRZYWE ROZPUSZCZALNOŚCI CIAŁ STAŁYCH W WODZIE W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY



KRZYWE ROZPUSZCZALNOŚCI GAZÓW W WODZIE W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY

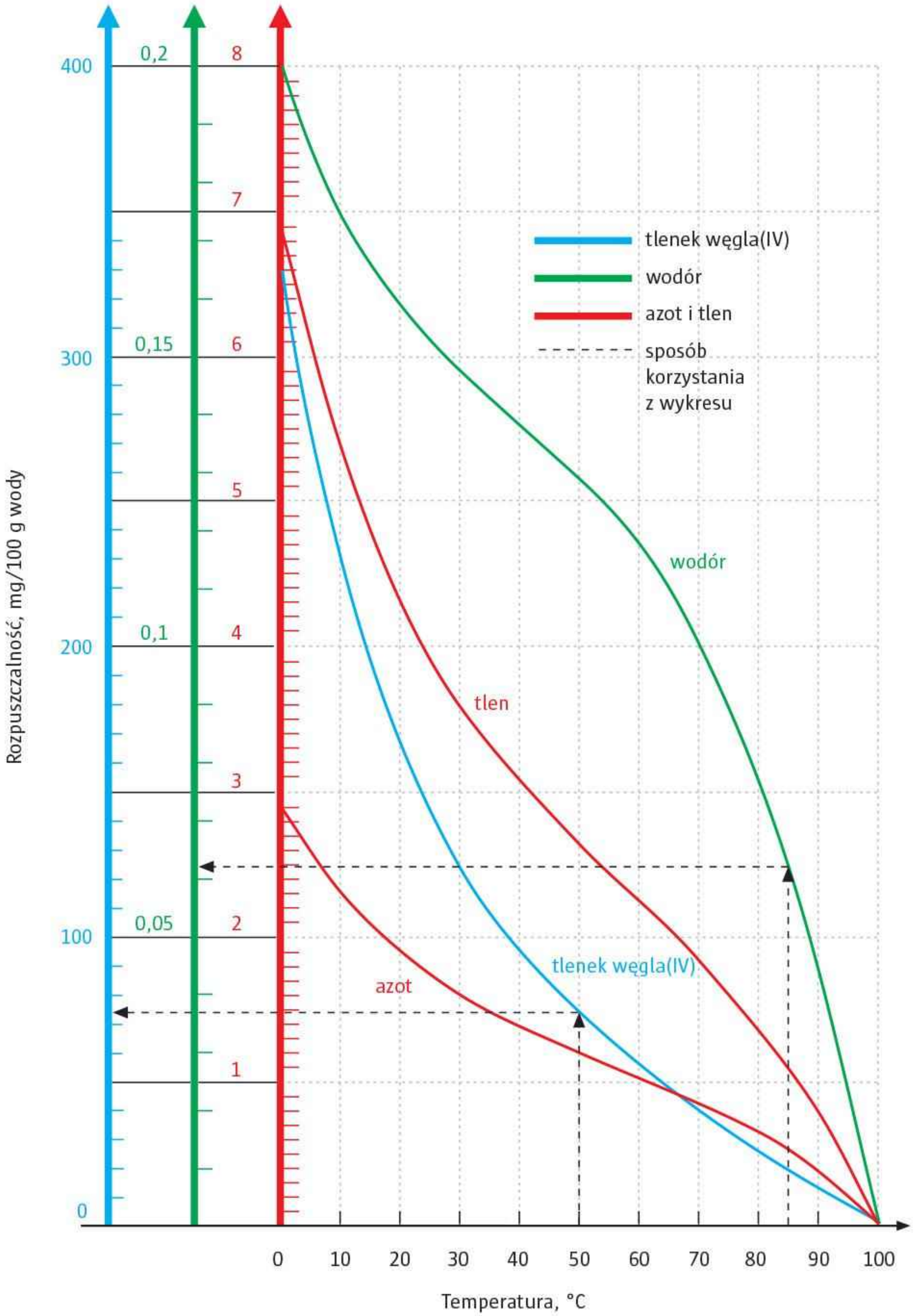


TABELA ROZPUSZCZALNOŚCI SOLI I WODOROTLENKÓW W WODZIE

Jony	OH^-	Cl^-	I^-	NO_3^-	CO_3^{2-}	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CH_3COO^-
NH_4^+										
Na^+										
K^+										
Mg^{2+}										
Ca^{2+}										
Ba^{2+}										
Fe^{2+}										
Fe^{3+}										
Cu^{2+}										
Ag^+										
Zn^{2+}										
Al^{3+}										
Pb^{2+}										

Powstaje osad bardzo trudno rozpuszczalny

Powstaje osad trudno rozpuszczalny

Osad się nie strąca

Zachodzą reakcje hydrolizy

Zachodzą reakcje redoks

A

akceptor [*acceptor*] 113, 188
aktywaność promieniotwórcza [*radioactivity*] 46
amfiproty [*amphoteric substances*] 189
amoniak [*ammonia*] 120, 129, 187–188
analit [*analyte*] 218
analiza elementarna [*elemental analysis*] 28–29
aniony [*anions*] 79, 105
antyneutrino [*antineutrino*] 40
atom [*atom*] 12–14, 63–64, 67–71
– centralny [*central atom*] 117
– wodoru [*hydrogen atom*] 63
atomy wieloelektronowe [*multielectron atoms*] 64, 73–76
azot [*nitrogen*] 98

B

bloki konfiguracyjne [*configuration blocks*] 81–82
brom [*bromine*] 97–98, 131
bufor pH [*pH buffer*] 224–225

C

chlor [*chlorine*] 97–98
chlorek sodu [*sodium chloride*] 105
chlorowodór [*hydrogen chloride*] 109
chromatografia [*chromatography*] 154–155
czas połowicznego rozpadu [*half life*] 45–48
cząstki α [α-*particles*] 39–41
– β [β-*particles*] 40–41

D

dekantacja [*decantation*] 150–151
destylacja [*distillation*] 152
deuter [*deuterium*] 15
diament [*diamond*] 99
dipol [*dipole*] 109, 128
donor [*donor*] 113, 188
dyfrakcja [*diffraction*] 67
dysocjacja elektrolityczna [*electrolytic dissociation*] 182–185
– wielostopniowa [*multi-stage dissociation*] 198

E

efekt energetyczny reakcji chemicznej [*energy effect of chemical reaction*] 272
– Tyndalla [*Tyndall's effect*] 145
ekstrakcja [*extraction*] 153
elektrolit [*electrolyte*] 183–186
elektrolit mocny [*strong electrolyte*] 186
– słaby [*weak electrolyte*] 186
elektron [*electron*] 12–17
elektrony walencyjne [*valence electrons*] 65, 75
elektroujemność [*electronegativity*] 101–102
emisja promieniowania elektromagnetycznego [*emission of electromagnetic radiation*] 40, 63–64
emulsja [*emulsion*] 146
energia aktywacji [*activation energy*] 259
– jonizacji [*ionization energy*] 86
– wewnętrzna [*internal energy*] 271
– wiązania chemicznego [*bond energy*] 271
entalpia [*enthalpy*] 278–282
– przemian fazowych [*enthalpy of phase change*] 280
– rozpuszczania [*enthalpy of solution*] 279
– standardowa [*standard enthalpy*] 278
entropia [*entropy*] 282

F

faza rozproszona [*dispersed phase*] 145–146
fenoloftaleina [*phenolphthalein*] 170, 184, 188, 195, 209, 220, 223
flotacja [*flotation*] 150
fosfor [*phosphorus*] 98–99

G

gazy szlachetne [*noble gases*] 65, 74, 79
geometria (kształt) cząsteczek [*molecular shape*] 117–121
gęstość gazów [*gas density*] 34
główna liczba kwantowa [*principia quantum numer*] 68, 70–71

H

hybrydyzacja [*hybridization*] 123–124
hydratacja [*hydration*] 183, 185
hydroksosole [*hydroxo salts*] 115, 211, 215, 217
hydroliza [*hydrolysis*] 213–216

I

iloczyn jonowy wody [*ion–product of water*] 191
– rozpuszczalności [*solubility product*] 229–233
inhibicja [*inhibition*] 267
inhibitor [*inhibitor*] 267
izotopy [*isotopes*] 15–16
– promieniotwórcze [*radioactive isotopes*] 45–46

J

jądro atomowe [*nucleus*] 12–16
jednostka masy atomowej (u) [*atomic mass unit (u)*] 18
jon centralny [*central ion*] 115
– oksoniowy [*oxonium ion*] 185, 189

K

kalorymetr [*calorimeter*] 281
kataliza [*catalysis*] 266
katalizator [*catalyst*] 263, 295
– heterogeniczny [*heterogeneous catalyst*] 266
– homogeniczny [*homogeneous catalyst*] 266
kationy [*cations*] 79, 105
koagulacja [*coagulation*] 147
kolba miarowa [*volumetric flask*] 167–169
koloid [*colloid*] 145–148
kompleks aktywny [*active complex*] 259–260
konfiguracja elektronowa [*electron configuration*] 73–76, 78–79
krystalizacja [*crystallization*] 152
kryształ jonowy [*ionic crystal*] 106–107
– kowalencyjny [*covalent crystal*] 99
– molekularny [*molecular crystal*] 99
krzywa miareczkowania [*titration curve*] 221–223
krzywe rozpuszczalności [*solubility curves*] 158
kwantowanie energii [*energy quantization*] 63
kwasy [*acids*] 185

L

liczba atomowa [*atomic number*] 14
– Avogadra [*Avogadro's number*] 23
– koordynacyjna [*coordination numer*] 115
– masowa [mass number] 15
liczby kwantowe [*quantum numbers*] 68–69
ligandy [*ligands*] 115

Ł

ładunek elementarny [*elementary charge*] 13

M

magnetyczna liczba kwantowa [*magnetic quantum number*] 70–71
masa atomowa [*atomic mass*] 18
– cząsteczkowa [*molecular mass*] 20
– molowa [*molar mass*] 25
metale [*metals*] 94–96
miareczkowanie kwas–zasada [*acid–base titration*] 218–224
moc kwasów [*acids strength*] 197, 200, 202
model budowy atomu [*atomic structure model*] 17, 63
mol [*mole*] 22–24
moment dipolowy [*dipole moment*] 112
mosiądz [*brass*] 149

N

neutron [*neutron*] 13, 15, 17
niemetale [*non–metals*] 96, 98–99
nukleony [*nucleons*] 13
nuklidy [*nuclides*] 16

O

objętość molowa gazów [*molar volume of gases*] 33–36
odczyn roztworu [*solution reaction*] 213
oddziaływania dyspersyjne [*dispersion forces*] 134
– międzycząsteczkowe [*intermolecular interactions*] 128–134
– van der Waalsa [*van der Waals interactions*] 134
odważki analityczne [*fixanals*] 171
okres półtrwania [*half-life*] 254
oktet elektronowy [*electron octet*] 65
oranż metylowy [*methyl orange*] 184, 195, 223
orbitale atomowe [*atom orbitals*] 69, 71
– zhybrydyzowane [*hybridized orbitals*] 123–124
ośrodek dyspersyjny [*dispersion medium*] 145–146

P

papierek wskaźnikowy [*indicator paper*] 196, 213
patyna [*patina*] 217
peptyzacja [*peptization*] 147
pehametr [*pH meter*] 196
pierwiastek chemiczny [*element*] 16
pierwiastki promieniotwórcze [*radioactive elements*] 39
– superciężkie [*superheavy elements*] 51
poboczna liczba kwantowa [*secondary quantum number*] 70–71
podpowłoka [*subshell*] 70–71
polaryzacja wiązań [*bond polarization*] 109–111
polon [*polonium*] 39, 46
powłoka elektronowa [*electron shell*] 64
pozytonowa tomografia emisyjna [*positron emission tomography*] 52
prawo Avogadra [*Avogadro's law*] 27
– działania mas [*law of mass action*] 285
– Gay-Lussaca [*Gay-Lussac's law*] 38

prawo Guldberga i Waagego → prawo działania mas
– Hessa [*Hess's law*] 280
– okresowości [*periodic law*] 62–63
– rozcieńczeń Ostwalda [*Ostwald's dilution law*] 204–205
– stałości składu [*law of definite proportions*] 31
– zachowania masy [*law of conservation of mass*] 35
promieniowanie α [*α-radiation*] 39–41
– β [*β-radiation*] 40–41
– γ [*γ-radiation*] 40–41
– jądrowe [*nuclear radiation*] 39–41
– –, przenikliwość [*nuclear radiation penetration*] 41
promień atomu [*atomic radius*] 12, 72, 83
promocja elektronu [*promotion of the electron*] 75–76
proton [*proton*] 13
punkt końcowy miareczkowania [*end point of the titration*] 218, 223
– równoważnikowy [*equivalent point*] 221–223

R

rdzeń atomowy [*atomic core*] 74
reakcja drugiego rzędu [*second-order reaction*] 252–253
– egzoenergetyczna [*exoergic reaction*] 276
– egzotermiczna [*exothermic reaction*] 276, 294
– endoenergetyczna [*endoergic reaction*] 276
– endotermiczna [*endothermic reaction*] 276, 294
– odwracalna [*reversible reaction*] 283
– pierwszego rzędu [*first-order reaction*] 252–253
– trzeciego rzędu [*third-order reaction*] 252–253
– zerowego rzędu [*zero-order reaction*] 252–253
reakcje jądrowe [*nuclear reactions*] 50–51
– strąceniowe [*precipitation reactions*] 210–212
– zobojętniania [*neutralization*] 209–210
reguła Hunda [*Hund's rule*] 78
– Le Chateliera-Brauna [*Le Chatelier's principle*] → reguła przekory
– przekory [*the equilibrium law*] 291–296
– van't Hoffa [*van't Hoff's rule*] 259
rozdzielanie mieszanin [*separation of mixtures*] 149–154
rozpad promieniotwórczy [*radioactive decay*] 39–40
rozpuszczalnik [*solvent*] 144
rozpuszczalność [*solubility*] 156–160
– molowa [*molar solubility*] 228–229
roztwór [*solution*] 144–146, 152–153
– nasycony [*saturated solution*] 157
– właściwy [*true solution*] 144
równanie Arrheniusa [*Arrhenius equation*] 260
– Clapeyrona [*Clapeyron equation*] 33
– kinetyczne [*kinetic equation*] 251
równowaga dynamiczna [*dynamic equilibrium*] 191, 201
rząd reakcji chemicznej [*reaction order*] 251

S

schematy klatkowe [*orbital diagrams*] 78–79
sedymentacja [*sedimentation*] 150–151
siarka [*sulfur*] 98–99
sieć krystaliczna [*crystal lattice*] 105–107
siły jądrowe [*nuclear forces*] 39
skala pH [*pH–scale*] 192–193
skład izotopowy pierwiastków [*isotopic composition of elements*] 18–20
spaleniowa analiza [*combustion analysis*] 28–29
spin elektronu [*electron spin*] 77
spinowa liczba kwantowa [*spin quantum number*] 77
sprzężona para kwas–zasada [*conjugated pair acid–base*] 188–189
stała dysocjacji [*dissociation contant*] 201–205
– równowagi [*equilibrium constant*] 285
stan podstawowy atomu [*ground state*] 63
– wzbudzony atomu [*excited state*] 63
stężenie molowe [*molar concentration*] 167–170
– procentowe [*percent concentration*] 162–165
stopień dysocjacji [*degree of dissociation*] 197, 199
– utlenienia [*oxidation state*] 111
stopy metali [*metal alloys*] 96, 149
sublimacja [*sublimation*] 150
szybkość reakcji chemicznej [*chemical reaction rate*] 244–249, 251
– – średnia [*average reaction rate*] 247

T

teoria Arrheniusa [*Arrhenius theory*] 185
– Bohra [*Bohr's theory*] 63
– Brønsteda i Lowry'ego [*Brønsted-Lowry theory*] 187–189
– Lewisa [*Lewis theory*] 190
tlen [*oxygen*] 98

titrant [*titrant*] 218
tryt [*tritium*] 15

U

układ [*system*] 269
– izolowany [*isolated system*] 270
– okresowy pierwiastków [*periodic table of elements*] 64–65, 81–85
– otwarty [*open system*] 270
– zamknięty [*closed system*] 270

W

warunki normalne [*normal conditions*] 33
wiązanie jonowe [*ionic bond*] 105–106
– koordynacyjne [*coordinate bond*] 113–114
– kowalencyjne [*covalent bond*] 97–99
– kowalencyjne spolaryzowane [*polarized covalent bond*] 109
– metaliczne [*metallic bond*] 95
– podwójne [*double bond*] 125–126
– potrójne [*triple bond*] 126
– π [π-*bond*] 125–126
– σ [σ-*bond*] 125–126
– wodorowe [*hydrogen bond*] 130, 132–133
woda [*water*] 118, 129, 132–133
wodorosole [*hydrosalts*] 198
wodór [*hydrogen*] 97
wskaźniki pH [*pH–indicators*] 194–196
wydajność reakcji chemicznej [*yield of a chemical reaction*] 37, 294
wzory elektronowe [*electronic formula*] 97
– Lewisa [*Lewis formulas*] 100
wzór empiryczny [*empirical formula*] 29–31
– rzeczywisty [*chemical formula*] 30–31

Z

zakaz Pauliego [*Pauli exclusion principle*] 73, 76–77
zasada nieoznaczoności [*uncertainty principle*] 67
zasady [*bases*] 185, 187–189
zawiesina [*suspension*] 146
zegar archeologiczny [*archaeological clock*] 48–49
– geologiczny [*geologic clock*] 47
zol [*zol*] 145
związki jonowe [*ionic compounds*] 106–108
– kompleksowe [*coordination compounds*] 114–115
– kowalencyjne [*covalent compounds*] 110–111

Ż

żel [*gel*] 147

Źródła fotografii i ilustracji

Okładka: (pajęczyna z kroplami) Duygu Tasi/Moment RF/Getty Images

Tekst główny: s. 6 (woda i olej) malialeon/Shutterstock.com, (stal) dezign56/Shutterstock.com; s. 8 (naczynia miarowe) W. Wójtowicz/WSiP, (waga laboratoryjna) W. Wójtowicz/WSiP, (dygestorium) Rabbitmindphoto/Shutterstock.com; s. 9 (szkło laboratoryjne z palnikiem) W. Wójtowicz/WSiP, s. 10 (kwas siarkowy(VI)) G. Bryk/WSiP, (tal) G. Bryk/WSiP, (bromek benzylu) G. Bryk/WSiP, (aceton) G. Bryk/WSiP; s. 11 (model atomu) Dmitriy Rybin/Shutterstock.com; s. 12 (szare kulki) Raevsky Lab/Shutterstock.com, (chłopak) Valua Vitaly/Shutterstock.com, (czereśnia) TheFarAwayKingdom/Shutterstock.com, (ziarenko piasku), (wirus) pinkeyes/Shutterstock.com, (cząsteczka białka) ibreakstock/Shutterstock.com; s. 13 (model atomu); s. 16 (cyna) W. Wójtowicz/WSiP, (lutowanie) Alpermera/Shutterstock.com; s. 17 (Ernest Rutherford) Painters/Alamy Stock Photo/BE&W; s. 18 (model zderzenia cząstek) ANKorr/Shutterstock.com; s. 19 (bryłka miedzi) Roy Palmer/Shutterstock.com, (bryła cynku) vvoe/Shutterstock.com, (chlor) W. Wójtowicz/WSiP; s. 21 (halit – kryształ) Albert Russ/Shutterstock.com; s. 22 (siarka) RHJPhtotoandillustration/Shutterstock.com, (waga) DesignPrax/Shutterstock.com, (szkiełko zegarkowe) Szasz-Fabian Ilka Erika/Shutterstock.com, (opiłki żelaza) xpixel/Shutterstock.com, (sproszkowana siarka) Mona Makela/Shutterstock.com, (sproszkowany siarczek żelaza) Madlen/Shutterstock.com; s. 24 (mole różnych substancji) W. Wójtowicz/WSiP; s. 26 (cylinder miarowy) pukach/Shutterstock.com; s. 27 (Amadeo Avogadro) Mondadori Portfolio/Hulton Fine Art Collection/Getty Images; s. 28 (abstrakcyjne cząsteczki) Anusorn Nakdee/Shutterstock.com; s. 31 (Joseph Louis Proust) reprodukcja; s. 32 (kamienie) Anatoli Styf/Shutterstock.com, (żarzący się węgiel) J. Helgason/Shutterstock.com, (palący się węgiel) yuratosno3/Shutterstock.com; s. 33 (waga laboratoryjna) Slavnikov Alex/Shutterstock.com; s. 34 (zbieranie gazu cięższego od powietrza) W. Wójtowicz/WSiP, (zbieranie gazu lżejszego od powietrza) W. Wójtowicz/WSiP; s. 35 (prawo zachowania masy) W. Wójtowicz/WSiP; s. 38 (Joseph Louis Gay-Lussac) Francois Seraphin Delpech/Wikipedia [Public domain], (Antoine Laurent Lavoisier) Wikipedia [Public domain]; s. 39 (abstrakcyjny symbol radiacji) Bratovanov/Shutterstock.com, (jądro atomowe) corund/Shutterstock.com; s. 40 (jądro atomowe) corund/Shutterstock.com; s. 41 (jądro atomowe) corund/Shutterstock.com; s. 42 (wybuch bomby atomowej) KREML/Shutterstock.com, (pracownik laboratorium z kasetą radiometryczną) G. Bryk/WSiP; s. 43 (detektor dymu) nikkytok/Shutterstock.com, (detektor dymu – budowa) W. Wójtowicz/WSiP; s. 44 (dozymetr osobisty) PUBLIC HEALTH ENGLAND/SCIENCE PHOTO LIBRARY/East News; s. 45 (pomarańczowe światła) Dmitriy Rybin/Shutterstock.com; s. 48 (zwoje pergaminowe) photo-oasis/Shutterstock.com, (mamut) Warpaint/Shutterstock.com, (jabłonka) Jan Martin Will/Shutterstock.com, (piramidy w Egipcie) Matej Kastelic/Shutterstock.com; s. 49 (Willard Libby) Jack Fields/SCIENCE SOURCE/BE&W; s. 50 (akcelerator jonów) Fineart1/Shutterstock.com; s. 52 (PET) ASTIER/BSIP/East News, (scyntygram wątroby) PROF. J. LEVEILLE/SCIENCE PHOTO LIBRARY/East News, (scyntygram szkieletu kobiety) CAVALLINI JAMES/BSIP/SCIENCE PHOTO LIBRARY/East News, (scyntygram kości czaszki) ALFRED PASIEKA/SCIENCE PHOTO LIBRARY/East News; s. 53 (pomnik Marii Skłodowskiej-Curie) Ryszard Piątkowski/WSiP; s. 61 (zorza polarna) Guitar photographer/Shutterstock.com; s. 62 (linie na czarnym tle) Daniela Illing/Shutterstock.com, (Dymitr Mendelejew) reprodukcja, (jedna z pierwszych wersji układu okresowego pierwiastków) Science Photo Library/East News; s. 66 (gal na dłoni) W. Wójtowicz/WSiP; s. 67 (abstrakcyjne cząsteczki) agsandrew/Shutterstock.com, (pyłek kwiatowy) Meg Stark/Cultura/Image Source/East News; s. 73 (model atomu) Ron Dale/Shutterstock.com; s. 76 (Wolfgang Pauli) Associated Press/East News; s. 77 (model sieci krystalicznej) Moon Light PhotoStudio/Shutterstock.com; s. 80 (tomograf) QiuJu Song/Shutterstock.com; s. 84 (zorza) Guitar photographer/Shutterstock.com; s. 85 (spalanie magnezu w tlenie) W. Wójtowicz/WSiP, (spalanie magnezu w powietrzu) W. Wójtowicz/WSiP, (kawałek magnezu) Bjoern Wylezich/Shutterstock.com; s. 93 (cytryn) thanannopthanoch thongmam/Shutterstock.com; s. 94 (grafen) Forance/Shutterstock.com, (ołów) Jiri Hera/Shutterstock.com, (miedź) Kotema/Shutterstock.com, (żelazo) basel101658/Shutterstock.com, (złoto) Athitat Shinagowin/Shutterstock.com, (glin) Africa Studio/Shutterstock.com, (srebro) Gavran333/Shutterstock.com; s. 95 (krojenie sodu) W. Wójtowicz/WSiP, (kucie na gorąco) grafvision/Shutterstock.com, (młotek) Vaclav Mach/Shutterstock.com; s. 96 (chlor) W. Wójtowicz/WSiP, (brom) W. Wójtowicz/WSiP, (siarka) W. Wójtowicz/WSiP, (krzem) Marcin Karelus/Zamkor/WSiP, (jod) W. Wójtowicz/WSiP, (węgiel) Marcin Karelus/Zamkor/WSiP, (fosfor czerwony) Robert Wolski/WSiP; s. 98 (chlor) W. Wójtowicz/WSiP, (brom) W. Wójtowicz/WSiP, (jod) W. Wójtowicz/WSiP, (siarka) W. Wójtowicz/WSiP, (fosfor biały) W. Wójtowicz/WSiP; s. 99 (diament) DmitrySt/Shutterstock.com; s. 100 (Gilbert Newton Lewis) Gamma-Keystone/Getty Images; s. 101 (miedź) magnetix/Shutterstock.com; s. 103 (spalanie żelaza w tlenie) W. Wójtowicz/WSiP, (spalanie żelaza w chlorze) W. Wójtowicz/WSiP; s. 104 (Linus Carl Pauling) Archive PL/Alamy Stock Photo/BE&W; s. 105 (agat) Sebastian Janicki/Shutterstock.com; s. 106 (spalanie sodu w bromie) W. Wójtowicz/WSiP; s. 107 (kryształ) W. Wójtowicz/WSiP; s. 109 (szkło laboratoryjne) Africa Studio/Shutterstock.com; s. 110 (spalanie wodoru w bromie) W. Wójtowicz/WSiP; s. 113 (kolorowe bąbelki) Sailesh Patel/Shutterstock.com; s. 114 (reakcja jonów miedzi z amoniakiem) W. Wójtowicz/WSiP; s. 117 (nanorurka z węgla) Forance/Shutterstock.com; s. 123 (model cząsteczki) Login/Shutterstock.com; s. 128 (kropla wody) Joseph Scott Photography/Shutterstock.com; s. 131 (chlor) W. Wójtowicz/WSiP, (brom) W. Wójtowicz/WSiP, (jod) W. Wójtowicz/WSiP; s. 132 (góra lodowa) Juancat/

Shutterstock.com, (pingwiny) Ng Wai Lam/Shutterstock.com; s. 133 (płatek śniegu) Kichigin/Shutterstock.com, (struktura kryształu wody) molekuul_be/Shutterstock.com, (morze, skały, lód) Kris Grabiec/Shutterstock.com; s. 135 (instalacja do chłodzenia helu) Keystone Pictures USA/Diomedia; s. 137 (kryształ tlenku magnezu) W. Dojlidko; s. 143 (różnokolorowy tusz w wodzie) Jag_cz/Shutterstock.com; s. 144 (woda z mydłem) Martin Gunchev/Shutterstock.com, (zlewka z zielonym płynem) W. Wójtowicz/WSiP; s. 145 (rozpraszanie światła przez roztwór) W. Wójtowicz/WSiP; s. 146 (zlewki: roztwór, koloid, zawiesina); s. 147 (koagulacja białka) W. Wójtowicz/WSiP; s. 148 (szklanka mleka) Exclusively/Shutterstock.com, (rozpuszczanie żelatyny) Natalia marszałek/WSiP; s. 149 (kolorowe farby) adike/Shutterstock.com, (woda z olejem) Martin Leigh/Oxford Scientific RM/Getty Images, (sól i piasek) Łukasz Opaliński/Zamkor/WSiP, (woda z piaskiem) Łukasz Opaliński/Zamkor/WSiP; s. 150 (rozdzielanie siarki i opiłków) Łukasz Opaliński/Zamkor/WSiP, (przesiewanie piasku) Tequiero/Shutterstock.com, (rozdzielacz) P. Kubat/WSiP, (sublimacja) W. Wójtowicz/WSiP, (brzeg morza) Lidiya Oleandra/Shutterstock.com; s. 151 (oddzielanie piasku od wody) Łukasz Opaliński/Zamkor/WSiP, (wirówka) wavebreakmedia/Shutterstock.com; s. 152 (dwie szalki Petriego z niebieskim płynem) Craig Walton/Shutterstock.com, (siarczan miedzi w szalce Petriego) canismaior/Shutterstock.com, (odparowywanie) W. Wójtowicz/WSiP, (destylacja frakcjonowana) W. Wójtowicz/WSiP; s. 153 (reakcje strąceniowe – probówka lewa zielona) W. Wójtowicz/WSiP, (reakcje strąceniowe – probówka prawa pomarańczowo -fioletowa) W. Wójtowicz/WSiP; s. 154 (chromatografia – woda) P. Kubat/WSiP, (chromatografia – aceton) P. Kubat/WSiP; s. 155 (liście roślin tropikalnych) Chansom Pantip/Shutterstock.com; s. 156 (tabletka) AlexLMX/Shutterstock.com, (olej i woda) W. Wójtowicz/WSiP; s. 157 (roztwory) william casey/Shutterstock.com; s. 161 (płetwonurek) Dudarev Mikhail/Shutterstock.com; s. 162 (dyfuzja w kolbie stożkowej) MsMaria/Shutterstock.com; s. 163 (cylinder z jasnoniebieską cieczą) sumire8/Shutterstock.com, (kolba stożkowa z różowym płynem) urfin/Shutterstock.com, (ważenie w laboratorium) smereka/Shutterstock.com; s. 166 (kobieta w kuchni) Nejron Photo/Shutterstock.com, (warzywa w słoikach) donatas1205/Shutterstock.com; s. 167 (zlewki stożkowe z różnokolorowymi cieczami) Arpon Pongkasetkam/Shutterstock.com, (zlewka, cylinder miarowy, kolba sożkowa) Susan Santa Maria/Shutterstock.com; s. 168 (kolba miarowa) goh seok thuan/Shutterstock.com; s. 169 (sporządzanie roztworów) W. Wójtowicz/WSiP; s. 170 (probówki) W. Wójtowicz/WSiP; s. 171 (odważki analityczne) P. Kubat/WSiP; s. 172 (mieszanie cieczy) ShutterStockStudio/Shutterstock.com; s. 175 (kolby miarowe i cylinder) P. Kubat/WSiP; s. 177 (benzen z wodą bromową) W. Wójtowicz/WSiP; s. 181 (gorące źródła w Yellowstone) Matt Champlin/Getty Images; s. 182 (kolby i probówki z różnokolorowymi cieczami) FreeProd33/Shutterstock.com, (badanie przewodnictwa roztworu sacharozy) W. Wójtowicz/WSiP, (badanie przewodnictwa roztworu soli) W. Wójtowicz/WSiP; s. 184 (badanie przewodnictwa roztworu zasady sodowej) W. Wójtowicz/WSiP, (badanie przewodnictwa roztworu kwasu solnego) W. Wójtowicz/WSiP, (zasada z roztworem fenoloftaleiny, kwas z oranżem metylowym) W. Wójtowicz/WSiP; s. 186 (baterie) Oleksiy Mark/Shutterstock.com; s. 187 (różnokolorowe ciecze w kolbach) FreeProd33/Shutterstock.com, (dwie kolby z cieczami) Gino Santa Maria/Shutterstock.com, (reakcja amoniaku z chlorowodorem) W. Wójtowicz/WSiP; s. 188 (gazowy amoniak) W. Wójtowicz/WSiP; s. 191 (wskaźniki chemiczne) Bjoern Wylezich/Shutterstock.com; s. 194 (wyciąg z czerwonej kapusty w roztworach o różnym pH) Science Photo Library/East News; s. 195 (barwy czerwieni fenolowej w zależności od pH) W. Wójtowicz/WSiP; s. 196 (papierki uniwersalne – szeroki zakres) Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, (papierki uniwersalne – wąski zakres) Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, (pehametr) W. Wójtowicz/WSiP; s. 197 (ręka w rękawiczce) totojang1977/Shutterstock.com, (porównanie odczynu kwasu octowego i kwasu solnego) W. Wójtowicz/WSiP; s. 198 (akwarium) Yo Choowa/Shutterstock.com; s. 199 (butelki z kwasami) W. Wójtowicz/WSiP; s. 201 (szkło laboratoryjne z różnymi cieczami) Pixel-Shot/Shutterstock.com; s. 206 (Wilhelm F. Ostwald) Wikipedia [Public domain]; s. 207 (kolby z cieczami) Leonid S. Shtandel/Shutterstock.com; s. 208 (reakcja mocnego kwasu z solą słabego kwasu) P. Kubat/WSiP; s. 209 (reakcja kwasów z zasadami) W. Wójtowicz/WSiP; s. 211 (otrzymywanie wodorotlenku miedzi(II)) W. Wójtowicz/WSiP, (reakcje strąceniowe) W. Wójtowicz/WSiP; s. 212 (siarczki miedzi i cynku) W. Wójtowicz/WSiP; s. 213 (wsypywanie proszku do probówki) Casimiro PT/Shutterstock.com, (badanie odczynu roztworów soli) W. Wójtowicz/WSiP; s. 217 (dachy w Pradze) Mariia Golovianko/Shutterstock.com; s. 218 (zawór) Anucha Cheechang/Shutterstock.com, (oznaczanie stężenia roztworu metodą miareczkowania) Rattiya Thongdumhyu/Shutterstock.com; s. 219 (biureta z kolbą) P. Kubat/WSiP, (biureta z pehametrem) P. Kubat/WSiP; s. 220 (zobojętnianie) P. Kubat/WSiP; s. 226 (kolby z cieczami) New Africa/Shutterstock.com; s. 227 (kolby i probówki z różnokolorowymi cieczami) Sebastian Duda/Shutterstock.com; s. 228 (probówka z roztworem) W. Wójtowicz/WSiP; s. 229 (probówka z osadem) P. Kubat/WSiP; s. 230 (strącanie chlorku ołowiu) W. Wójtowicz/WSiP, (strącanie jodku ołowiu) W. Wójtowicz/WSiP; s. 232 (chlorek srebra) W. Wójtowicz/WSiP, (jodek srebra) W. Wójtowicz/WSiP, (jodek ołowiu) W. Wójtowicz/WSiP; s. 233 (strącanie siarczanu wapnia) W. Wójtowicz/WSiP; s. 234 (muszelki) FabrikaSimf/Shutterstock.com; s. 235 (oranż metylowy) W. Wójtowicz/WSiP, (papierek uniwersalny) W. Wójtowicz/WSiP, (fenoloftaleina) W. Wójtowicz/WSiP; s. 236 (zobojętnianie) P. Kubat/WSiP, (strącanie osadu) P. Kubat/WSiP ; s. 243 (wulkan) AZ68/iStockphoto/Getty Images; s. 244 (myśliwiec F-15) APeriam-Photography/iStock Editorial/Getty Images, (badanie szybkości reakcji cynku z kwasem solnym) R. Wolski/WSiP; s. 245 (badanie wpływu stężenia i temperatury na szybkość reakcji cynku z kwasem solnym) R. Wolski/WSiP; s. 246 (spalanie) Helga Chirk/Shutterstock.com, (rdzewienie) luceluce/Shutterstock.com, (korozja miedzi) W. Wójtowicz/WSiP; s. 247 (stoper) cobalt88/Shutterstock.com, (gaz w probówce) W. Wójtowicz/WSiP; s. 248 (spektofotometr)

angelblue1/Getty Images; s. 250 (probówki) Anucha Cheechang/Shutterstock.com, 15 (stoper) cobalt88/Shutterstock.com; s. 258 (probówka nad palnikiem) P. Kubat/WSiP, (reakcja tlenku miedzi(II) z kwasem etanowym) W. Wójtowicz/WSiP, (mrożone owoce) CLICKMANIS/Shutterstock.com, s. 263 (nośniki katalizatorów. Denstone® Support Media Family of Products) Saint-Gobain NorPro, (badanie działania katalizatora) W. Wójtowicz/WSiP; s. 264 (sposób działania katalizatora homogenicznego) W. Wójtowicz/WSiP; s. 267 (zakład przetwórstwa trzciny cukrowej) Paulo Vilela/Shutterstock.com; s. 268 (katalizator) mipan/Shutterstock.com; s. 269 (płomień) JamesBrey/GettyImages, (ręka i kolba z zielonym)) Gergely Zsolnai/Shutterstock.com, (szkło laboratoryjne) vitals/Shutterstock.com; s. 270 (kolba z chłodnicą) W. Wójtowicz/WSiP, (filiżanka kawy) Nata-Lia/Shutterstock.com, (talerzyk) mr.chanwit wangsuk/Shutterstock.com, (termos) adventtr/iStockphoto/Getty Images; s. 271 (palnik kuchenki gazowej) Nor Gal/Shutterstock.com, 273 (drzewa i kominy) Anna Kvi/Shutterstock.com, (słońce) Smit/Shutterstock.com; s. 274 i 275 (niebo) Bruno Adrian/Shutterstock.com, (krajobraz z ogniskiem) ppa/Shutterstock.com; s. 278 (kociołek nad ogniskiem) Sve_Burt/Shutterstock.com; s. 279 (porównanie entalpii rozpuszczania różnych substancji jonowych) R. Piątkowski/WSiP; s. 281 (kalorymetr) Zamkor/WSiP, (termometr) R. Piątkowski/WSiP; s. 282 (puzzle na kupce) Tatiana Popova/Shutterstock.com, (puzzle częściowo ułożone) Alexey Smolyanyy/Shutterstock.com; s. 283 (równowaga) Dimitri Otis/Getty Images, (reakcja nieodwracalna) W. Wójtowicz/WSiP; s. 284 (kolba) pukach/Shutterstock.com; s. 286 (biały proszek) Africa Studio/Shutterstock.com, (szkiełko zegarkowe Szasz-Fabian Ilka Erika/Shutterstock.com, (szary proszek) Mona Makela/Shutterstock.com, (góry) stjepann/Shutterstock.com, (eksykator) J. Kaliciak/Shutterstock.com; s. 291 (rury i zawory) DibasUA/Shutterstock.com; s. 296 (H. L. Le Chatelier) UtCon Collection/Alamy Stock Photo/BE&W

Pozostałe ilustracje: Verde, Kraków

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne oświadczają, że podjęły starania, mające na celu dotarcie do właścicieli i dysponentów praw autorskich wszystkich zamieszczonych utworów. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, przytaczając w celach dydaktycznych utwory lub fragmenty, postępują zgodnie z art. 27^1 ustawy o prawie autorskim. Jednocześnie Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne oświadczają, że są jedynym podmiotem właściwym do kontaktu autorów tych utworów lub innych podmiotów uprawnionych w wypadkach, w których twórcy przysługuje prawo do wynagrodzenia.

GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE ZMIAN PROMIENIA ATOMU PIERWIASTKA W GRUPACH I OKRESACH

Uwaga! Wielkości atomów nie odpowiadają rzeczywistym wymiarom; zachowano jedynie proporcje między atomami poszczególnych pierwiastków, biorąc pod uwagę ich promienie atomowe.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

metale

niemetale

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

masa atomowa, u — liczba atomowa — nazwa pierwiastka — typowe wartościowości

52,00 1,7
24 Cr
chrom
II, III, VI

elektroujemność (wg Paulinga) — symbol chemiczny — kolory: czarny – gazy, czerwony – ciała stałe, niebieski – ciecze

[223,02] — masa najtrwalszego izotopu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,008 2,2 1 H wodór I																	4,00 2 He hel 0
2	6,94 1,0 3 Li lit I	9,01 1,6 4 Be beryl II											10,81 2,0 5 B bor III	12,01 2,6 6 C węgiel II, IV	14,01 3,0 7 N azot I, II, III, IV, V	16,00 3,4 8 O tlen II	19,00 4,0 9 F fluor I	20,18 10 Ne neon 0
3	23,00 0,9 11 Na sód I	24,31 1,3 12 Mg magnez II											26,98 1,6 13 Al glin III	28,09 1,9 14 Si krzem II, IV	30,97 2,2 15 P fosfor III, V	32,06 2,6 16 S siarka II, IV, VI	35,45 3,2 17 Cl chlor I, III, V, VII	39,95 18 Ar argon 0
4	39,10 0,8 19 K potas I	40,08 1,0 20 Ca wapń II	44,96 1,4 21 Sc skand III	47,87 1,5 22 Ti tytan III, IV	50,94 1,6 23 V wanad II, III, IV, V	52,00 1,7 24 Cr chrom II, III, VI	54,94 1,6 25 Mn mangan II,III, IV,V,VII	55,85 1,8 26 Fe żelazo II, III	58,93 1,9 27 Co kobalt II, III	58,69 1,9 28 Ni nikiel II, III	63,55 1,9 29 Cu miedź I, II	65,38 1,7 30 Zn cynk II	69,72 1,8 31 Ga gal III	72,63 2,0 32 Ge german II, IV	74,92 2,2 33 As arsen III, V	78,96 2,6 34 Se selen II, IV, VI	79,90 3,0 35 Br brom I, III, V, VII	83,80 36 Kr krypton 0
5	85,47 0,8 37 Rb rubid I	87,62 1,0 38 Sr stront II	88,91 1,2 39 Y itr III	91,22 1,3 40 Zr cyrkon IV	92,91 1,6 41 Nb niob IV, V	95,95 2,2 42 Mo molibden III, IV, V, VI	[97,91] 1,9 43 Tc technet IV, VII	101,07 2,2 44 Ru ruten II, III, IV, VIII	102,91 2,3 45 Rh rod III, IV	106,42 2,2 46 Pd pallad II, IV	107,87 1,9 47 Ag srebro I, II	112,41 1,7 48 Cd kadm II	114,82 1,8 49 In ind I, III	118,71 2,0 50 Sn cyna II, IV	121,76 2,1 51 Sb antymon III, V	127,60 2,1 52 Te tellur II, IV, VI	126,90 2,7 53 I jod I, III, V, VII	131,29 54 Xe ksenon 0
6	132,91 0,8 55 Cs cez I	137,33 0,9 56 Ba bar II	174,97 1,3 71 Lu lutet III	178,49 1,3 72 Hf hafn IV	180,95 1,5 73 Ta tantal IV, V	183,84 2,4 74 W wolfram IV, V, VI	186,21 1,9 75 Re ren III, IV, VI, VII	190,23 2,2 76 Os osm III, IV, VI, VIII	192,22 2,2 77 Ir iryd III, IV, VI	195,08 2,3 78 Pt platyna II, IV, VI	196,97 2,5 79 Au złoto I, III	200,59 2,0 80 Hg rtęć I, II	204,38 2,0 81 Tl tal I, III	207,20 2,3 82 Pb ołów II, IV	208,98 2,0 83 Bi bizmut III, V	[208,98] 2,0 84 Po polon II, IV, VI	[209,99] 2,2 85 At astat I, III, V, VII	[222,02] 86 Rn radon 0
7	[223,02] 0,7 87 Fr frans I	[226,03] 0,9 88 Ra rad II	[262,11] 103 Lr lorens III	[267,12] 104 Rf rutherford IV	[268,13] 105 Db dubn V	[271,13] 106 Sg seaborg VI	[272,14] 107 Bh bohr VII	[270,13] 108 Hs has VIII	[276,15] 109 Mt meitner	[281,17] 110 Ds darmsztadt	[280,17] 111 Rg roentgen	[285,18] 112 Cn kopernik	[284,18] 113 Nh nihon	[289,19] 114 Fl flerow	[288,19] 115 Mc moskow	[293,20] 116 Lv liwermor	[292,21] 117 Ts tenes	[294,21] 118 Og oganeson

138,91 1,1 57 La lantan III	140,12 1,1 58 Ce cer III, IV	140,91 1,1 59 Pr prazeodym III, IV	144,24 1,1 60 Nd neodym III	[144,91] 1,1 61 Pm promet III	150,36 1,2 62 Sm samar II, III	151,96 1,2 63 Eu europ II, III	157,25 1,2 64 Gd gadolin III	158,93 1,2 65 Tb terb III, IV	162,50 1,2 66 Dy dysproz III	164,93 1,2 67 Ho holm III	167,26 1,2 68 Er erb III	168,93 1,3 69 Tm tul III	173,04 1,1 70 Yb iterb II, III
[227,03] 1,1 89 Ac aktyn III	232,04 1,3 90 Th tor IV	231,04 1,5 91 Pa protaktyn IV, V	238,03 1,4 92 U uran III, IV, V, VI	[237,05] 1,4 93 Np neptun III, IV, V, VI	[244,06] 1,3 94 Pu pluton III, IV, V, VI	[243,06] 95 Am ameryk III, IV, V, VI	[247,07] 96 Cm kiur III, IV	[247,07] 97 Bk berkel III, IV	[251,08] 98 Cf kaliforn II, III, IV	[252,08] 99 Es einstein II, III	[257,10] 100 Fm ferm II, III	[258,10] 101 Md mendelew II, III	[259,10] 102 No nobel II, III

metale
niemetale
gazy szlachetne

Pierwiastki 110–118 – właściwości przewidywane na podstawie obliczeń i eksperymentów (stan na dzień 14.05.2022 r.).

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

masa atomowa, u — liczba atomowa

52,00 1,7
24 Cr
chrom
[Ar]3d⁵4s¹

— elektroujemność (wg Paulinga)
— symbol chemiczny
— nazwa pierwiastka
— konfiguracja elektronowa
— masa najtrwalszego izotopu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,008 2,2 1 H wodór 1s¹																	4,00 2 He hel 1s²
2	6,94 1,0 3 Li lit [He]2s¹	9,01 1,6 4 Be beryl [He]2s²											10,81 2,0 5 B bor [He]2s²p¹	12,01 2,6 6 C węgiel [He]2s²p²	14,01 3,0 7 N azot [He]2s²p³	16,00 3,4 8 O tlen [He]2s²p⁴	19,00 4,0 9 F fluor [He]2s²p⁵	20,18 10 Ne neon [He]2s²p⁶
3	23,00 0,9 11 Na sód [Ne]3s¹	24,31 1,3 12 Mg magnez [Ne]3s²											26,98 1,6 13 Al glin [Ne]3s²p¹	28,09 1,9 14 Si krzem [Ne]3s²p²	30,97 2,2 15 P fosfor [Ne]3s²p³	32,06 2,6 16 S siarka [Ne]3s²p⁴	35,45 3,2 17 Cl chlor [Ne]3s²p⁵	39,95 18 Ar argon [Ne]3s²p⁶
4	39,10 0,8 19 K potas [Ar]4s¹	40,08 1,0 20 Ca wapń [Ar]4s²	44,96 1,4 21 Sc skand [Ar]3d¹4s²	47,87 1,5 22 Ti tytan [Ar]3d²4s²	50,94 1,6 23 V wanad [Ar]3d³4s²	52,00 1,7 24 Cr chrom [Ar]3d⁵4s¹	54,94 1,6 25 Mn mangan [Ar]3d⁵4s²	55,85 1,8 26 Fe żelazo [Ar]3d⁶4s²	58,93 1,9 27 Co kobalt [Ar]3d⁷4s²	58,69 1,9 28 Ni nikiel [Ar]3d⁸4s²	63,55 1,9 29 Cu miedź [Ar]3d¹⁰4s¹	65,38 1,7 30 Zn cynk [Ar]3d¹⁰4s²	69,72 1,8 31 Ga gal [Ar]3d¹⁰4s²p¹	72,63 2,0 32 Ge german [Ar]3d¹⁰4s²p²	74,92 2,2 33 As arsen [Ar]3d¹⁰4s²p³	78,96 2,6 34 Se selen [Ar]3d¹⁰4s²p⁴	79,90 3,0 35 Br brom [Ar]3d¹⁰4s²p⁵	83,80 36 Kr krypton [Ar]3d¹⁰4s²p⁶
5	85,47 0,8 37 Rb rubid [Kr]5s¹	87,62 1,0 38 Sr stront [Kr]5s²	88,91 1,2 39 Y itr [Kr]4d¹5s²	91,22 1,3 40 Zr cyrkon [Kr]4d²5s²	92,91 1,6 41 Nb niob [Kr]4d⁴5s¹	95,95 2,2 42 Mo molibden [Kr]4d⁵5s¹	[97,91] 1,9 43 Tc technet [Kr]4d⁶5s¹	101,07 2,2 44 Ru ruten [Kr]4d⁷5s¹	102,91 2,3 45 Rh rod [Kr]4d⁸5s¹	106,42 2,2 46 Pd pallad [Kr]4d¹⁰5s⁰	107,87 1,9 47 Ag srebro [Kr]4d¹⁰5s¹	112,41 1,7 48 Cd kadm [Kr]4d¹⁰5s²	114,82 1,8 49 In ind [Kr]4d¹⁰5s²p¹	118,71 2,0 50 Sn cyna [Kr]4d¹⁰5s²p²	121,76 2,1 51 Sb antymon [Kr]4d¹⁰5s²p³	127,60 2,1 52 Te tellur [Kr]4d¹⁰5s²p⁴	126,90 2,7 53 I jod [Kr]4d¹⁰5s²p⁵	131,29 54 Xe ksenon [Kr]4d¹⁰5s²p⁶
6	132,91 0,8 55 Cs cez [Xe]6s¹	137,33 0,9 56 Ba bar [Xe]6s²	174,97 1,3 71 Lu lutet [Xe]4f¹⁴5d¹6s²	178,49 1,3 72 Hf hafn [Xe]4f¹⁴5d²6s²	180,95 1,5 73 Ta tantal [Xe]4f¹⁴5d³6s²	183,84 2,4 74 W wolfram [Xe]4f¹⁴5d⁴6s²	186,21 1,9 75 Re ren [Xe]4f¹⁴5d⁵6s²	190,23 2,2 76 Os osm [Xe]4f¹⁴5d⁶6s²	192,22 2,2 77 Ir iryd [Xe]4f¹⁴5d⁷6s²	195,08 2,3 78 Pt platyna [Xe]4f¹⁴5d⁹6s¹	196,97 2,5 79 Au złoto [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹	200,59 2,0 80 Hg rtęć [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²	204,38 2,0 81 Tl tal [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p¹	207,20 2,3 82 Pb ołów [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p²	208,98 2,0 83 Bi bizmut [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p³	[208,98] 2,0 84 Po polon [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p⁴	[209,99] 2,2 85 At astat [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p⁵	[222,02] 86 Rn radon [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p⁶
7	[223,02] 0,7 87 Fr frans [Rn]7s¹	[226,03] 0,9 88 Ra rad [Rn]7s²	[262,11] 103 Lr lorens [Rn]5f¹⁴6d¹7s²	[267,12] 104 Rf rutherford	[268,13] 105 Db dubn	[271,13] 106 Sg seaborg	[272,14] 107 Bh bohr	[270,13] 108 Hs has	[276,15] 109 Mt meitner	[281,17] 110 Ds darmsztadt	[280,17] 111 Rg roentgen	[285,18] 112 Cn kopernik	[284,18] 113 Nh nihon	[289,19] 114 Fl flerow	[288,19] 115 Mc moskow	[293,20] 116 Lv liwermor	[292,21] 117 Ts tenes	[294,21] 118 Og oganeson

138,91 1,1 57 La lantan [Xe]5d¹6s²	140,12 1,1 58 Ce cer [Xe]4f¹5d¹6s²	140,91 1,1 59 Pr prazeodym [Xe]4f³6s²	144,24 1,1 60 Nd neodym [Xe]4f⁴6s²	[144,91] 1,1 61 Pm promet [Xe]4f⁵6s²	150,36 1,2 62 Sm samar [Xe]4f⁶6s²	151,96 1,2 63 Eu europ [Xe]4f⁷6s²	157,25 1,2 64 Gd gadolin [Xe]4f⁷5d¹6s²	158,93 1,2 65 Tb terb [Xe]4f⁹6s²	162,50 1,2 66 Dy dysproz [Xe]4f¹⁰6s²	164,93 1,2 67 Ho holm [Xe]4f¹¹6s²	167,26 1,2 68 Er erb [Xe]4f¹²6s²	168,93 1,3 69 Tm tul [Xe]4f¹³6s²	173,04 1,1 70 Yb iterb [Xe]4f¹⁴6s²
[227,03] 1,1 89 Ac aktyn [Rn]6d¹7s²	232,04 1,3 90 Th tor [Rn]6d²7s²	231,04 1,5 91 Pa protaktyn [Rn]5f²6d¹7s²	238,03 1,4 92 U uran [Rn]5f³6d¹7s²	[237,05] 1,4 93 Np neptun [Rn]5f⁴6d¹7s²	[244,06] 1,3 94 Pu pluton [Rn]5f⁶7s²	[243,06] 95 Am ameryk [Rn]5f⁷7s²	[247,07] 96 Cm kiur [Rn]5f⁷6d¹7s²	[247,07] 97 Bk berkel [Rn]5f⁹7s²	[251,08] 98 Cf kaliforn [Rn]5f¹⁰7s²	[252,08] 99 Es einstein [Rn]5f¹¹7s²	[257,10] 100 Fm ferm [Rn]5f¹²7s²	[258,10] 101 Md mendelew [Rn]5f¹³7s²	[259,10] 102 No nobel [Rn]5f¹⁴7s²

blok *s*
blok *p*
blok *d*
blok *f*