

Ważniejsze stałe:

Stała gazowa: $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 Objętość molowa gazu idealnego: $22,414 \text{ dm}^3/\text{mol}$
 Liczba Avogadro: $6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Stała Faradaya: $96494 \text{ C/mol elektronów}$
 Ciśnienie standardowe: $p^0 = 101325 \text{ Pa}$
 Stężenie standardowe: $c^0 = 1,0000 \text{ mol/dm}^3$

JEDNOSTKI

Długość			
1 m	=	10^9 nm	1 nm = 10^{-9} m
1 m	=	$10^6 \text{ } \mu\text{m}$	1 μm = 10^{-6} m
1 m	=	10^3 mm	1 mm = 10^{-3} m
1 m	=	10^2 cm	1 cm = 10^{-2} m

Objętość			
1 m ³	=	10^6 cm^3	1 cm ³ = 10^{-6} m^3
1 m ³	=	10^3 dm^3	1 dm ³ = 10^{-3} m^3
1 dm ³	=	10^3 cm^3	1 cm ³ = 10^{-3} dm^3

Gęstość			
1 kg/m ³	=	10^{-3} g/cm^3	1 g/cm ³ = 10^3 kg/m^3
1 Mg/m ³	=	1 g/cm ³	1 g/cm ³ = 1 Mg/m ³

Stężenie molowe		
1 mol/dm ³	=	1 mmol/cm ³ = 1 kmol/m ³
1 mol/dm ³	=	10^3 mol/m^3
1 mol/dm ³	=	10^{-3} mol/cm^3
1 mol/m ³	=	10^{-3} mol/dm^3
1 mol/cm ³	=	10^3 mol/dm^3

Stężone odczynniki dostępne w handlu

Odczynnik	Stężenie procentowe % wag.	Stężenie molowe mol/dm ³	Gęstość g/cm ³
NH ₃	28	15	0,90
HCl	37	12	1,19
HNO ₃	69	16	1,42
H ₂ SO ₄	96	18	1,84
H ₃ PO ₄	85	14,5	1,69
CH ₃ COOH	99,7	17,5	1,05

Obliczenia w chemii nieorganicznej

Wydanie III



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
 Wrocław 2002

ZASADY OBLICZEŃ

Autorzy

Andrzej JABŁOŃSKI, Tomasz PALEWSKI, Lucjan PAWLAK,
Władysław WALKOWIAK, Barbara WRÓBEL, Bożena ZIOŁEK,
Wiesław ŻYRNICKI

Przedruk w całości lub we fragmentach tylko za zgodą autorów

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wydrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISBN 83-7085-636-5

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej, Zam. nr 532/2002.

1.1. JEDNOSTKI SI

Po uzupełnieniu dokonanych przez Centralną Konferencję Miar w 1971 roku układ SI oparto na siedmiu wielkościach podstawowych i dwóch uzupełniających. Dla każdej z tych wielkości przyjęto jedną jednostkę (tabela 1.1).

T a b e l a 1.1

Wielkości	Zalecane oznaczenia wielkości	Jednostki miar	Oznaczenia jednostek
Podstawowe			
długość	l	metr	m
masa	m	kilogram	kg
czas	t	sekunda	s
natężenie prądu elektr.	I	amper	A
temperatura	T	kelwin	K
światłość	J	kandela	cd
liczność materii	n	mol	mol
Uzupełniające			
kąt płaski		radian	rad
kąt bryłowy		steradian	sr

1.2. DOKŁADNOŚĆ OBLICZEŃ

Autorzy skrypu zastosowali umowę, przyjmującą, że ostatnia zapisana cyfra jest niepewna w granicach równych pierwszej cyfrze danej liczby. Tak więc $2,37 \pm 0,01$ i $2,373 \pm 0,018$ zapisuje się jako $2,37$, a $2,37 \pm 0,03$ zapisuje się jako $2,4$, lecz $3,37 \pm 0,03$ zapisuje się jako $3,37$, a $9,204 \pm 0,093$ jako $9,20$.

Zera na końcu liczby $9,20$ w ostatnim przykładzie nie można w zapisie tej liczby opuścić, gdyż zapis $9,2$ oznaczałby, że maksymalny błąd wartości może wynosić nie $\pm 0,09$ lecz $\pm 0,9$.

Liczba 9,20 ma 3 cyfry znaczące.

Cyfry znaczące są to wszystkie cyfry, począwszy od pierwszej nie będącej zerem do ostatniej zapisanej po przecinku.

Np. liczba 0,0130070 ma 6 cyfr znaczących. W przypadku, gdy liczba nie ma cyfr po przecinku, końcowe zera nie muszą być cyframi znaczącymi i dlatego np. liczbę 13700 należy zapisywać: $1,37 \cdot 10^4$ (3 cyfry znaczące), $1,370 \cdot 10^4$ (4 cyfry znaczące) lub $1,3700 \cdot 10^4$ (5 cyfr znaczących).

Zgodnie z przyjętą w tym skrypcie umową zapisu wartości liczbowych, liczba o 2 cyfrach znaczących ma błąd względny $\leq 10\%$, liczba o 3 cyfrach znaczących - błąd względny $\leq 1\%$ itd.

Należy tu zwrócić uwagę na znaczenie znaku równości. Niech wykonamy z dokładnością 1% pomiar wielkości W da wartość 3,83. Mimo, że nie jest znana rzeczywista wartość W , należy napisać $W = 3,83$, rozumiejąc to jako równość z dokładnością $\pm 0,03$. Jeżeli jednak przy tej samej dokładności pomiaru odczytano z przyrządu 3,832, to wówczas należy zapisać $W \approx 3,832$, $W = 3,83$, a nie $W = 3,832 \approx 3,83$.

Aby wartość uzyskana z obliczeń miała poprawną liczbę cyfr znaczących, tzn. aby jej umownie zapisany błąd był zgodny z błędem wynikającym z błędów wyjściowych, należy przestrzegać następujących reguł:

1. Przy mnożeniu i dzieleniu wartości liczbowych należy zachować w wyniku tyle cyfr znaczących, ile jest ich w tej wartości, która ma najmniejszą liczbę cyfr znaczących, np: $W = 2,7 \cdot 1,34 \approx 3,618$, $W = 3,6$, ale $2,700 \cdot 1,34 = 3,62$. Podobnie, przy podnoszeniu do potęgi i wyciąganiu pierwiastka z wartości liczbowej, w wyniku należy zachować tyle cyfr znaczących, ile ich ma dana wartość.

2. Przy dodawaniu i odejmowaniu błędy mogą się sumować, ale mogą się również wzajemnie kompensować. Przy dodawaniu niewielu liczb (np. dwóch) dla uproszczenia obliczeń zwykle przyjmuje się, że dokładność wyniku jest taka sama jak najmniej dokładnego składnika sumy, a za taki przyjmuje się liczbę, która ma ostatnią cyfrę znaczącą na miejscu dziesiętnym, położonym najbardziej w lewo w stosunku do jednostki. Np. $22,75$ jest przy dodawaniu mniej dokładna liczbą niż $0,027$, a liczba $1,37 \cdot 10^3$ jest mniej dokładna niż 18 .

$$\begin{array}{ll} a = 22,752 + 38,2737 + 3,34 \approx 64,3657, & a = 64,37, \\ b = 283,4 + 0,003 \approx 283,403, & b = 283,4, \\ c = 7,382 - 7,38 \approx 0,002, & c = 0,00. \end{array}$$

3. Logarymy liczb o 2 lub więcej cyfrach znaczących mają manysy o takiej samej ilości cyfr znaczących co liczba logarytmowana. Przy takiej umowie, niezależnie od pierwszej cyfry liczby logarytmowanej, dokładność manysy wynosi ± 4 na ostatniej cyfrze znaczącej. Np.

$$\log 0,20 = 1,30, \quad \log 2,00 \cdot 10^2 = 21,301.$$

4. We wszystkich obliczeniach pośrednich należy zachować o jedną cyfrę znaczącą więcej, niż wynika z reguł podanych w punktach 1 - 3.

Np. $2,7 \cdot 1,34 \approx 3,618$. Do dalszych obliczeń należy wziąć liczbę 3,62 a nie 3,6, lecz ostateczny wynik zaokrąglić do dwóch cyfr znaczących.

5. Przy zaokrąglaniu wyników obliczeń do liczby cyfr wynikającej z dokładności danych stosuje się następujące reguły:

a) końcówkę zaczynającą się od cyfr 0 - 4 odrzuca się, np. zaokrąglając liczbę 6,732 do dwóch cyfr znaczących podajemy ją jako równą 6,7,
b) przy odrzucaniu końcówce, zaczynającej się od cyfr 5 - 9, ostatnią cyfrę pozostawiają powiększa się o 1 np. 6,753 = 6,8,

c) jeżeli odrzucaną końcówką jest cyfra 5 lub cyfra 5, po której są same zera, to pozostawiają cyfra powinna być parzysta, np. 6,650 = 6,6 ale 6,75 = 6,8.

6. W obliczeniach, w których dane wyjściowe mają bardzo różną dokładność, należy przed wykonaniem działań zaokrąglić wyjściowe wartości liczbowe tak, aby miały najwyższą o jedną cyfrę znaczącą więcej (przy dzieleniu lub mnożeniu), lub o jedno miejsce dziesiętne więcej (przy odejmowaniu lub dodawaniu), niż najmniej dokładna wartość.

7. Dokładność otrzymanego wyniku zależy nie tylko od dokładności danych wyjściowych i użytych stałych fizycznych, lecz często także od dokładności zastosowanych praw fizycznych, i tak: prawo $PV = nRT$ nie jest prawdziwe z dowolną dokładnością dla gazów rzeczywistych.

1.3. ZADANIA

1. Ile jest cyfr znaczących w następujących liczbach:

- a) 12,010; b) $l = 0,50$ cm; c) $(37,82 \pm 0,04)\%$; d) 22,990; e) 3,06%; f) $m = 0,0563$ g; g) stała Faradaya = 96500 ± 10 C.

2. Zaokrąglić następujące liczby do dwóch cyfr znaczących:

a) 237,2; b) 0,0505; c) $1,342 \cdot 10^{-5}$.

3. Zaokrąglić następujące liczby do trzech cyfr znaczących:

a) 145,11; b) 8945,71; c) 7,3986; d) 0,050007; e) 3,835.

4. Zaokrąglić następujące liczby, zostawiając tylko dwie cyfry po przecinku:

a) 3,645; b) 3,655; c) 0,0747; d) 0,0087; e) 0,0043.

5. Obliczyć iloczyn: $a = 2,53 \cdot 32,82 \cdot 48,14$; $b = 24,02 \cdot 0,00450 \cdot 1,855$; $c = 682 \cdot 0,22531 \cdot 32,55$. Obliczyć granicę dokładności wyników przy najmniej korzystnym ułożeniu się błędów poszczególnych wartości.

6. Obliczyć sumy: $a = 34,52 + 0,0845 + 5,3427$; $b = 1,304 + 31,22 + 6,32$; $c = (1,276 \cdot 0,0004730) - 2,84 \cdot 10^{-4} + (0,0021 \cdot 0,012)$; $d = (1,276 \cdot 0,000473) - 2,84 \cdot 10^{-4} + (0,021764 \cdot 0,01213)$.

7. Obliczyć wartość liczbową wyrażenia:

$$W = \frac{0,522 (63,4 + 3,29)}{344,5 - 340,1}.$$

8. Znaleźć logarymy liczb: 0,0103 i 98,7 i określić, jakie są rzeczywiste granice dokładności powyższych logarytmów, wynikające z granic dokładności liczb logarytmowanych.

RÓWNANIA REAKCJI UTLENIANIA I REDUKCJI

Jedną z możliwych klasyfikacji reakcji chemicznych jest podział na dwa następujące rodzaje:

1. Reakcje przebiegające z wymianą elektronów między reagującymi atomami, cząsteczkami lub jonami.
2. Reakcje przebiegające bez wymiany elektronów.

Rozdział ten będzie dotyczył sposobów dobierania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji pierwszego z wymienionych rodzajów, zwanych reakcjami utleniania i redukcji albo krótko reakcjami redox. Wymianie elektronów w takich reakcjach towarzyszy zmiana stopnia utlenienia co najmniej dwóch atomów.

2.1. POJĘCIA PODSTAWOWE I KLASYFIKACJA REAKCJI REDOX

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

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

Stopnia utlenienia pierwiastka nie należy utożsamiać z rzeczywistym ładunkiem elektrycznym zrebu atomowego występującego w cząsteczce lub jonie.

Stopień utlenienia jest pojęciem formalnym i oznacza liczbę dodanych lub ujętych ładunków elementarnych, jakie można by przypisać danemu atomowi, gdyby cząsteczka lub jon, w którym on występuje, miały budowę czysto jonową.

W reakcji utleniania i redukcji reduktor oddając elektrony ulega utlenieniu, tzn. przechodzi z formy zredukowanej w formę utlenioną.

Utleniacz w reakcji utleniania i redukcji pobierając elektrony ulega redukcji, tzn. przechodzi z formy utlenionej w formę zredukowaną. Proces przechodzenia reduktora z formy zredukowanej (Red_R) w utlenioną (Ox_R) nazywa się reakcją utlenienia:



gdzie n - liczba elektronów oddanych przez reduktor.

Proces przechodzenia utleniacza z formy utlenionej (Ox_O) w zredukowaną (Red_O) nazywa się reakcją redukcji:



gdzie m - liczba elektronów pobranych przez utleniacz.

Proces redukcji (pobierania elektronów) jest możliwy tylko wtedy, gdy równocześnie przebiega proces utleniania (oddawania elektronów):

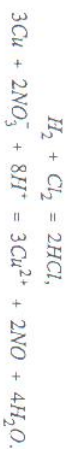


Każda reakcja chemiczna, w której zachodzi wymiana elektronów, musi więc być zarówno reakcją utleniania, jak i redukcji.

Często jednak w praktyce używa się terminu "reakcja utleniania" lub terminu "reakcja redukcji" w odniesieniu do całej reakcji chemicznej. Mówi się tak wtedy, gdy z pewnych powodów ta część reakcji jest szczególnie ważna. Np. mówi się, że w wielkim piecu zachodzi proces redukcji, gdyż reakcja redukcji rudy (tlenków żelaza) do metalu jest celem procesu technologicznego, ale przecież jednocześnie zachodzi utlenianie węgla do CO i CO₂.

Wszystkie reakcje redox można podzielić na trzy grupy:

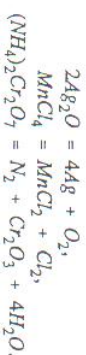
1. Zwyczajne reakcje utleniania i redukcji, w których atomy pierwiastka (lub pierwiastków) pobierające elektrony i atomy pierwiastka (lub pierwiastków) oddające elektrony występują w różnych substancjach chemicznych:



2. Reakcje dysproporcjonowania (samoutleniania i samoredukcji), w których zarówno atomy pobierające, jak i oddające elektrony występują w tej samej substancji chemicznej, przy czym są to atomy tego samego pierwiastka i na tym samym stopniu utlenienia:



3. Reakcje utleniania i redukcji wewnątrzcząsteczkowej, w których atomy pobierające elektrony i oddające elektrony występują w tej samej cząsteczce, przy czym są to atomy różnych pierwiastków lub atomy tego samego pierwiastka, lecz różniące się stopniem utlenienia:



Sposunek liczby atomów, które ulegają utlenieniu, do liczby atomów, które ulegają redukcji, w tych reakcjach jest jednoznacznie określony wzorem substancji ulegającej rozpadowi i rodzajem produktów.

Dobór współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji utleniania i redukcji wewnątrzcząsteczkowej nie wymaga stosowania metod opisanych w rozdziale 2.2. i wynika wprost z bilansu atomów po obu stronach równania.

2.2. DOBÓR WSPÓŁCZYNNIKÓW W RÓWNANIACH REAKCJI REDOX

Współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji redox można dobierać dwiema metodami: metodą "uwzględniania stopni utlenienia" lub metodą "reakcji półówkowych".

2.2.1. Metoda "uwzględniania stopni utlenienia"

Metoda ta może być stosowana we wszystkich przypadkach doboru współczynników reakcji redox, a w przypadku reakcji przebiegających tylko z udziałem cząsteczek (bez udziału jonów) jest

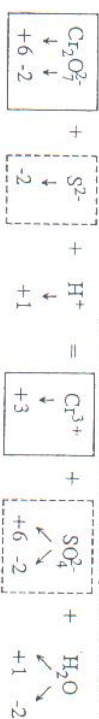
to w zasadzie jedyna możliwa metoda.

Ogólne zasady postępowania przy stosowaniu tej metody są następujące:

1. Należy wypisać substraty i produkty reakcji np:



2. Oznaczyć stopnie utlenienia poszczególnych atomów (reguły określania stopnia utlenienia podane są niżej) i ustalić te, które zmieniają swój stopień utlenienia, czyli utleniacz i reduktor.

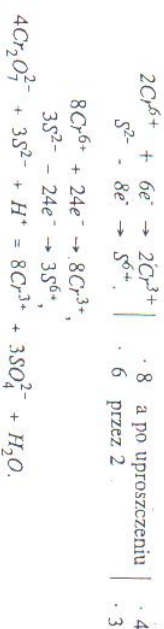


Niekiedy w reakcji może występować jednocześnie kilka utleniaczy i reduktorów.

3. Ustalić, ile elektronów oddają atomy w reduktorze a ile elektronów pobierają atomy w utleniaczu. W przypadku występowania kilku reduktorów lub utleniaczy należy ustalić sumaryczną liczbę oddawanych lub pobieranych przez nie elektronów.



4. Dobierać współczynniki przy utleniaczu i reduktorze tak, aby liczba elektronów pobranych i oddanych była jednakowa (liczba elektronów wymienionych w procesie utleniania musi być równa liczbie elektronów wymienionych w procesie redukcji - trzeba więc znaleźć ich najmniejszą wspólną wielokrotność):



5. Dobierać współczynniki stechiometryczne pozostałych reagentów zarówno po stronie substratów, jak i produktów tak, aby po obu stronach równania reakcji liczby atomów poszczególnych pierwiastków były jednakowe.



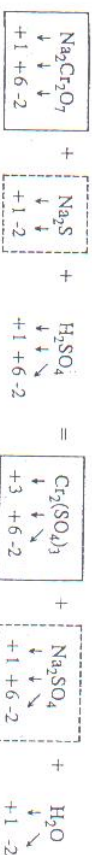
bilans atomów				
tlenu:	28	=	(12 + b)	b = 16
bilans atomów				
wodoru:	a	=	2b	a = 32

6. Konieczne sprawdzić poprawność współczynników:

a) w przypadku jonowego zapisu reakcji suma ładunków jonów po lewej stronie równania reakcji musi być równa sumie ładunków jonów po prawej stronie równania tej reakcji:



b) w przypadku cząsteczkowego zapisu reakcji, jeżeli występuje w niej n różnych pierwiastków, można ustalić wszystkie współczynniki przez bilansowanie n - 1 pierwiastków występujących w reakcji. Po dobraniu współczynników w równaniu reakcji bilans atomów ostatniego pierwiastka służy do sprawdzenia prawidłowości doboru:



bilans atomów	8	+6	=	14
bilans atomów				
siarki:	3	+a	=	12 + 7
bilans atomów				
wodoru:		2a	=	2b
				a = 16
				b = 16

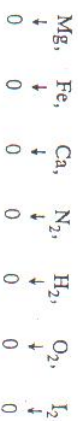


Sprawdzenie :

bilans atomów	28	+	64	= 92		48	+	28	+	16	= 92
tlenu:											

2.2.2. Reguły określania stopnia utlenienia

1. Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym jest równy zero:



2. Stopień utlenienia tlenu w związkach z innymi pierwiastkami jest równy -2. Wyjątek stanowią fluorki tlenu oraz nadtlenki:



3. Stopień utlenienia wodoru w związkach z innymi pierwiastkami jest równy +1. Wyjątek stanowią wodorki metali:



4. Maksymalny stopień utlenienia pierwiastka może być równy numerowi (N) grupy układu okresowego, w której ten pierwiastek występuje:



Wyjątek stanowią jedynie pierwiastki I podgrupy, które mogą również występować jako jony Cu^{2+} , (Cu^{3+}) , (Ag^{3+}) , Au^{3+} .

Minimalny (maksymalnie ujemny) stopień utlenienia pierwiastków od IV do VII grupy głównej układu wynosi N-8:



5. Suma stopni utlenienia atomów w cząsteczce musi być równa zero.
6. Suma stopni utlenienia atomów w jonie złożonym jest równa ładunkowi jonu.

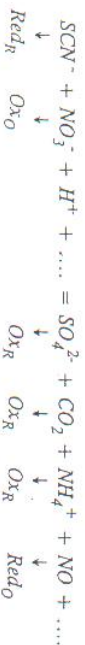
2.2.3. Metoda "reakcji półówkowych"

Metoda ta może być stosowana dla doboru współczynników jedynie w przypadku jonowego zapisu reakcji redox. Jest ona szczególnie wygodna, gdy trudno jest określić stopień utlenienia atomów w cząsteczkach lub jonach, np. w FeAsS , SCN^- .

Umiejscowienie zapisu reakcji półówkowych jest wykorzystywana przy obliczeniach potencjałów układów utleniacz - reduktor.

Stosując tę metodę należy wykonać kolejno następujące czynności:

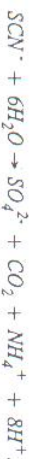
1. Ustalić utleniacz i reduktor, środowisko reakcji (Kwasne, zasadowe lub obojętne) oraz formę zredukowaną utleniacza i formę utlenioną reduktora (w produktach reakcji), np.:



2. Ułożyć reakcję półówkową redukcji i reakcję półówkową utleniania. Dobierać współczynniki w obu reakcjach, bilansując atomy poszczególnych pierwiastków. Aby zbilansować atomy wodoru i tlenu w reakcjach półówkowych można, w zależności od środowiska, dopisywać po lewej lub

prawej stronie równania reakcji jony H^+ (środowisko kwaśne) lub OH^- (środowisko zasadowe). W razie potrzeby po przeciwnej stronie równania reakcji półówkowej należy dopisać cząsteczki H_2O . Niedopuszczalne jest wprowadzenie do reakcji półówkowej jonów OH^- , jeżeli środowisko reakcji redox jest kwaśne lub jonów H^+ , gdy środowisko jest zasadowe.

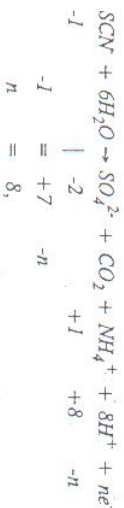
Reakcja półówkowa utleniania:



Reakcja półówkowa redukcji:



3. Każdą z reakcji zbilansować pod względem ładunku, wprowadzając odpowiednią liczbę wolnych elektronów:



4. Dobierać współczynniki stechiometryczne w obu reakcjach tak, aby liczba elektronów oddanych była równa liczbie elektronów pobranych. W tym celu można znaleźć najmniejszą wspólną wielokrotność współczynników stechiometrycznych elektronów w obu równaniach, następnie pomnożyć równania obustronnie przez takie mnożniki, aby współczynniki stechiometryczne elektronów w obu równaniach były równe najmniejszej wspólnej wielokrotności:



5. Dodać stronami reakcje półówkowe po uprzednim pomnożeniu każdej z nich przez dobrane w punkcie 4 mnożniki i zredukować liczby elektronów, cząsteczek i jonów, które występują po obu stronach otrzymanej reakcji redox:



6. Konieczne sprawdzić poprawność doboru współczynników, przynajmniej przez zbilansowanie ładunków po obu stronach reakcji:



2.3. PRZYKŁADY

2.3.1. Dobieranie współczynników w równaniach zwykłych reakcji redox

Przykład 1.

Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



Rozwiązanie

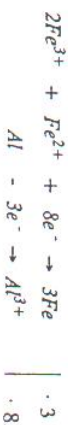
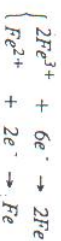
Ponieważ reakcja przebiega z udziałem cząsteczek, dobór współczynników można przeprowadzić jedynie metodą "uwzględniania stopni utlenienia".



Sprawdzenie poprawności doboru:

bilans atomów tlenu: $12 = 12$

Zamiast przyjmować dla żelaza średni stopień utlenienia wszystkich atomów Fe równy $+8/3$, można w tym przypadku cząsteczkę Fe_3O_4 rozpatrywać jako $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ i wtedy:



Sprawdzenie poprawności doboru identyczne jak wyżej.

12

Przykład 2.

Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



Rozwiązanie

Ze względu na jonowy zapis reakcji dobór współczynników można przeprowadzić zarówno metodą "uwzględniania stopni utlenienia" jak i metodą "reakcji półokwowych".

Metoda "uwzględniania stopni utlenienia"



Sprawdzenie:



Metoda "reakcji półokwowych"

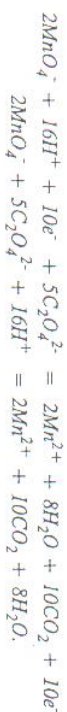


13

Reakcja połówkowa redukcji:



Reakcja połówkowa utleniania:



Sprawdzenie poprawności doboru współczynników jak w poprzedniej metodzie.

Przykład 3

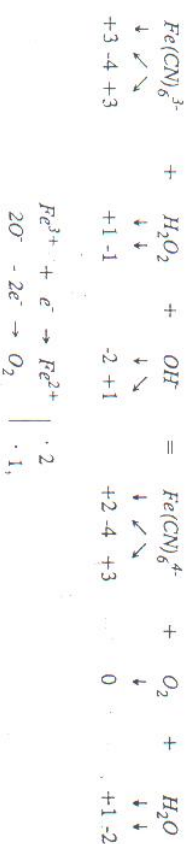
Zbilansować równanie reakcji:



Rozwiązanie

Podobnie jak w poprzednim przykładzie, dobór współczynników można przeprowadzić każda z obu metod.

Metoda "uwzględniania stopni utlenienia"



bilans wodoru: $2 + a = 2b$

bilans tlenu: $2 + a = 2 + b$ $a = b = 2$



Sprawdzenie:

bilans ładunków: $-6 -2 = -8$ $= -8$

Metoda "reakcji połówkowych"



W tym przypadku metoda "reakcji połówkowych" jest dogodniejsza, gdyż nie wymaga określenia stopni utlenienia atomów węgla i azotu w jonie CN⁻ (co może sprawiać trudności).

Reakcja połówkowa redukcji:



Reakcja połówkowa utleniania:



Sprawdzenie: jak w poprzedniej metodzie.

Przykład 4

Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



Rozwiązanie

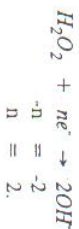
W tej reakcji można stosować obie metody. Na przykład:

Metoda "reakcji półokwowych"

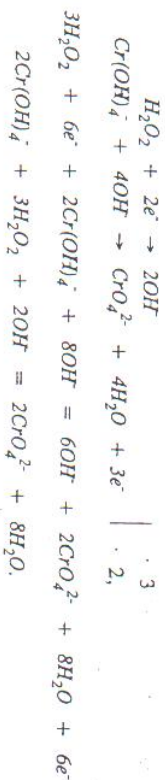


W tej reakcji nadlenek wodoru H_2O_2 , w odróżnieniu od reakcji podanej w przykładzie 3 jest utleniaczem. H_2O_2 może być zarówno utleniaczem, jak i reduktorem. Wobec silniejszych od siebie utleniaczy zachowuje się on jak reduktor.

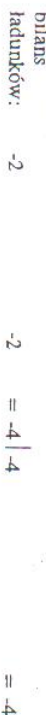
Reakcja półokwowa redukcji:



Reakcja półokwowa utleniania:



Sprawdzenie:



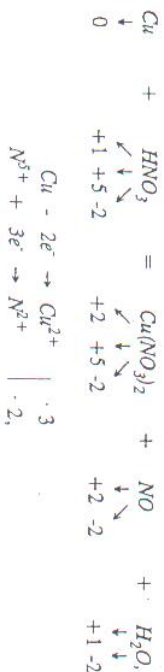
Przykład 5

Zbilansować reakcję:



Rozwiązanie

Można stosować tylko metodę "uwzględniania stopni utlenienia"

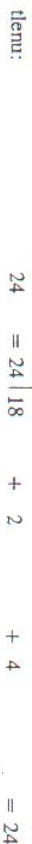


W tej reakcji utleniacz zużywany jest dodatkowo na wiązanie produktu reakcji:



W tym przypadku tylko 2 cząsteczki HNO_3 działają jako utleniacz natomiast 6 pozostałych wiąże powstałe w wyniku reakcji 3 jony Cu^{2+} w 3 cząsteczki $Cu(NO_3)_2$.

Sprawdzenie:



Przykład 6

Zbilansować reakcję:

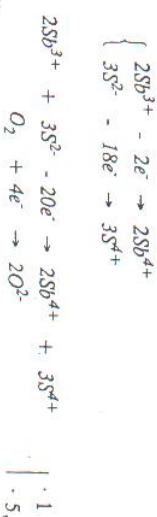


Rozwiązanie

Stosować można tylko metodę "uwzględniania stopni utlenienia"



W reduktorze, którym jest cząsteczka Sb_2S_3 , utlenianiu ulegają zarówno atomy antymonu Sb, jak i siarki S. Należy więc ustalić sumaryczną liczbę oddanych przez nie elektronów.





Sprawdzenie:

$$\begin{array}{l} \text{bilans} \\ \text{tlenu:} \end{array} \quad \begin{array}{r} 10 = 10 \mid 4 + 6 \\ = 10 \end{array}$$

Przykład 7

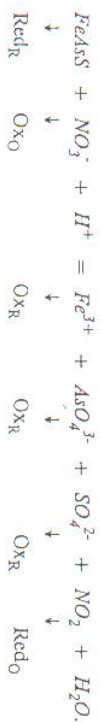
Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



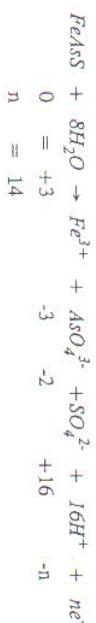
Rozwiązanie

Sposób można obie poznane metody. Jednak metoda "reakcji połówkowych" jest dogodniejsza ze względu na trudności w określeniu stopni utlenienia poszczególnych atomów w cząsteczce FeAsS.

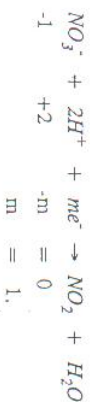
Metoda "reakcji połówkowych"



Reakcja połówkowa utleniania:



Reakcja połówkowa redukcji:



Sprawdzenie:

$$\begin{array}{l} \text{bilans} \\ \text{ładunków:} \end{array} \quad \begin{array}{r} -14 \quad +12 = -2 \mid +3 \quad -3 \\ = -2 \end{array}$$

Metoda "uwzględniania stopni utlenienia"

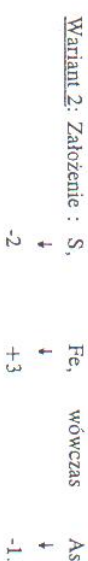
W tej metodzie można zastosować kilka wariantów zależnie od tego, jakie założy się stopnie utlenienia atomów pierwiastków składowych cząsteczki FeAsS. W tym przypadku wystarczy założyć stopnie utlenienia dwóch różnych pierwiastków, gdyż stopień utlenienia atomów trzeciego pierwiastka określony jest wówczas jednoznacznie. Na przykład:

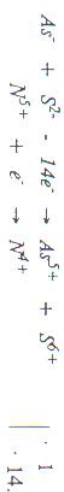


$$\begin{array}{l} \text{bilans} \\ \text{tlenu:} \\ \text{bilans} \\ \text{wodoru:} \end{array} \quad \begin{array}{r} 42 \\ \\ a \\ \\ \end{array} = \begin{array}{r} 4 \\ + \\ 4 \\ + \\ 28 \\ + \\ b \end{array} \quad \begin{array}{r} b = 6 \\ \\ \\ 2b \\ a = 12 \end{array}$$



Sprawdzenie jak w metodzie poprzedniej.





Dalsze postępowanie analogiczne jak w wariancie 1.

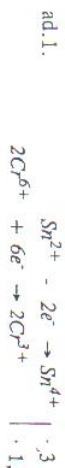
Przykład 8

Zbilansować reakcję:

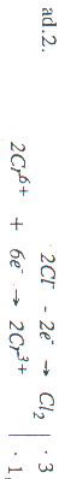


R o z w i ą z a n i e

W tym przypadku reakcja jest sumą dwóch niezależnych reakcji redox:



Sprawdzenie:



Analogicznie jak poprzednio: $a = 14$, $b = 7$.



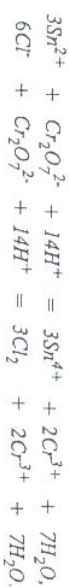
Sprawdzenie:



Niezależność obu reakcji wynika stąd, że utlenianiu mogą ulegać nie tylko jony chlorkowe pochodzące z dysocjacji SnCl_2 , ale i jony chlorkowe pochodzące z kwasu solnego. Tak więc w tym przypadku liczbą utlenionych jonów Sn^{2+} i Cl^- , w odwołaniu do przypadków rozpatrywanych w przykładach 6 i 7, nie musi zależeć od stosunku w jakim występują one w SnCl_2 . Ostateczny dobór współczynników stechiometrycznych w sumarycznym równaniu reakcji jest w pewnym stopniu dowolny, zależny od tego, jaki udział się udzieli drugiej reakcji.

Na przykład:

a. Jeżeli utlenieniu uległo dwa razy więcej jonów Cl^- niż jonów Sn^{2+} , to:



Wystarczy dodać obie reakcje stronami, gdyż:



Zmieniając zapis z jonowego na cząsteczkowy otrzymuje się:



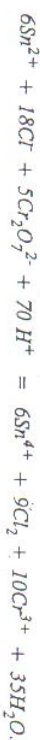
Sprawdzenie:



b. Jeżeli utlenieniu uległo trzy razy więcej jonów Cl^- niż Sn^{2+} , to:



Przed zsumowaniem należy pierwszą reakcję pomnożyć przez 2, a drugą przez 3, gdyż wówczas stosunek $\text{Sn}^{2+} : \text{Cl}^- = 6 : 18 = 1 : 3$.



Zmieniając zapis jonowy na cząsteczkowy otrzymuje się:



Sprawdzenie:

bilans chloru: 12 + 70 = 82 | 24 + 18 + 30 + 10 = 82

2.3.2. Dobieranie współczynników w równaniach reakcji dysproporcjonowania

Przykład 9

Dobrać współczynniki stechiometryczne w reakcji:



Rozwiązanie

Można stosować tylko metodę "uwzględniania stopni utlenienia".



Sprawdzenie:

bilans sodu: 4 = 2 + 2

bilans tlenu: 6 = 6

Podobnie jak w przykładzie 1, zamiast przyjmować stopień utlenienia siarki równy +2 i +10/3, można czasówkę $Na_2S_2O_3$ rozpatrywać jako Na_2SSO_3 , zaś $Na_2S_3O_6$ jako Na_2SSSO_6 .



Przykład 10

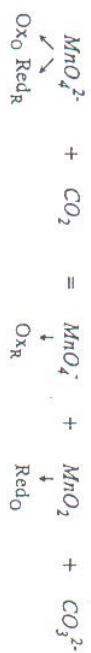
Zbilansować równanie:



Rozwiązanie

Można zastosować obie metody doboru współczynników. Na przykład:

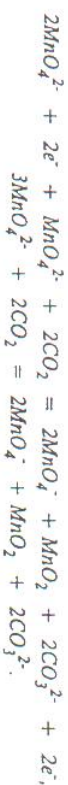
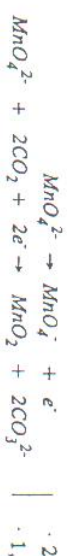
Metoda "reakcji półówkowych"



Reakcja półówkowa utleniania:



Reakcja półówkowa redukcji:



Sprawdzenie:

bilans

ładunków: -6 = -6 | -2 = -6.

2.4. ZADANIA

1. Dobrać współczynniki metodą "uwzględniania stopni utlenienia":

- $Fe^{2+} + ClO^- + H^+ = Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$,
- $AsO_4^{3-} + I^- + H^+ = AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$,
- $SO_4^{2-} + Zn + H^+ = S^{2-} + Zn^{2+} + H_2O$,
- $Bi + SO_4^{2-} + H^+ = Bi^{3+} + SO_2 + H_2O$,
- $Cu + NO_3^- + H^+ = Cu^{2+} + NO_2 + H_2O$,
- $AsO_3^{3-} + I_2 + OH^- = AsO_4^{3-} + I^- + H_2O$,
- $Cr^{3+} + Cl_2 + OH^- = CrO_4^{2-} + Cl^- + H_2O$,
- $P + IO_3^- + OH^- = HPO_3^{2-} + I_2 + H_2O$,
- $MnO_4^- + Cl^- + H^+ = Cl_2 + Mn^{2+} + H_2O$,
- $C + S + NO_3^- = N_2 + CO_2 + S^{2-}$.

2. Dobrać współczynniki metodą "względiania stopni utlenienia":

- $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$,
- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{C} = \text{AlCl}_3 + \text{CO}$,
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$,
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$,
- $\text{AgI} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ag} + \text{NaI} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$,
- $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Dobrać współczynniki metodą "względiania stopni utlenienia":

- $\text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + \text{HF}$,
- $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{HCl} + \text{KMnO}_4 = \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{CrO}_3 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$,
- $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$.

4. Dobrać współczynniki metodą równań półokwowych:

- $\text{AsO}_3^{3-} + \text{Sn}^{2+} + \text{H}^+ = \text{As} + \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{UO}_2^{2+} + \text{Zn} + \text{H}^+ = \text{U}^{4+} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{SO}_3^{2-} + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Co}^{2+} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{CuS} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{S} + \text{Cu}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{MnO}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,

- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{ClO}_3^- = \text{As}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$,
- $\text{Zn} + \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{Mn}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.

5. Dobrać współczynniki metodą równań półokwowych:

- $\text{S}_6\text{O}_6^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ = \text{SO}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{UO}_2^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_5\text{O}_6^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_6\text{O}_6^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Br}_2 + \text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{I}_2 + \text{OH}^- = \text{N}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{NH}_2\text{OH} + \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{N}_2\text{O} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$.

6. Dobrać współczynniki metodą równań półokwowych:

- $\text{AuCl}_4^- + \text{AsH}_3 + \text{OH}^- = \text{Au} + \text{Cl}^- + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{AuCl}_4^- + \text{SbH}_3 + \text{OH}^- = \text{Au} + \text{Cl}^- + \text{SbO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{PtCl}_6^{2-} + \text{CO} + \text{OH}^- = \text{Pt} + \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{MnO}_4^- + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+$,
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ClO}^- + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Zn} + \text{NO}_2^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{NH}_3$,
- $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^- = \text{CuH}_2 + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Au}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{Au} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{CrO}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{S}_6\text{O}_6^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

7. Dobrac współczynniki metodą równań połówkowych:

- $C_6H_4O_2^{2-} + I_2 = C_6H_4O_2 + I^-$,
- $C_6H_5NO_2 + Ti^{3+} + H^+ = C_6H_5NH_2 + Ti^{4+} + H_2O$,
- $C_6H_5(NO_2)_3OH + Ti^{3+} + H^+ = C_6H_5(NH_2)_3OH + Ti^{4+} + H_2O$,
- $C_6H_5NO_2 + Sn^{2+} + H^+ = C_6H_5NH_2 + Sn^{4+} + H_2O$,
- $MnO_2 + C_2O_4^{2-} + H^+ = Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$,
- $MnO_3^{2-} + C_2O_4^{2-} + H^+ = Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$,
- $C_6H_5NO_2 + S^{2-} + H^+ = C_6H_5NH_2 + S + H_2O$,
- $C_6H_4(OH)_2 + CrO_4^{2-} + H^+ = C_6H_4O_2 + Cr^{3+} + H_2O$,
- $UO_2^{2+} + C_2H_5OH + H^+ = U^{4+} + CH_3CHO + H_2O$,
- $CO(NH_2)_2 + NO_2^- + H^+ = N_2 + CO_2 + H_2O$,
- $CH_2O + I_2 + OH^- = HCO_2^- + I^- + H_2O$.

8. Dobrac współczynniki metodą równań połówkowych:

- $Ag^+ + CH_2O + OH^- = Ag + HCO_2^- + H_2O$,
- $C_6H_5NO + Br_2 + OH^- = C_6H_5NOBr_2 + Br^- + H_2O$,
- $C_6H_4(OH)_2 + I_2 + OH^- = C_6H_4O_2 + I^- + H_2O$,
- $PtCl_6^{2-} + CH_2O + OH^- = Pt + Cl^- + CO_2 + H_2O$,
- $PtCl_6^{2-} + C_3H_5(OH)_3 + OH^- = Pt + CO_2 + Cl^- + C_2O_4^{2-} + H_2O$,
- $As_2S_3 + NO_3^- + H^+ = AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO_2 + H_2O$,
- $FeS_2 + NO_3^- + H^+ = Fe^{3+} + SO_4^{2-} + NO + H_2O$,
- $FeCaS_2 + NO_3^- + H^+ = Fe^{3+} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO + H_2O$,
- $As_2S_5 + NO_3^- + H^+ = AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO_2 + H_2O$.

9. Dobrac współczynniki metodą równań połówkowych:

- $Hg + NO_3^- + Cl^- + H^+ = HgCl_4^{2-} + NO + H_2O$,
- $Cu(NH_3)_4^{2+} + CN^- = Cu(CN)_4^{3-} + NH_3 + (CN)_2$,
- $SnS + H_2O_2 + OH^- = SnS_3^{2-} + SnO_3^{2-} + H_2O$,
- $SCN^- + I_2 + OH^- = CN^- + SO_4^{2-} + I^- + H_2O$,
- $N_2H_4 + MnO_4^- + H^+ = N_2 + Mn^{2+} + H_2O$,
- $VO_3^- + NH_2OH + H^+ = VO^{2+} + N_2 + H_2O$.

- $N_2H_4 + NO_2^- = N_3^- + H_2O$,
- $NH_2OH + Cu^{2+} + OH^- = N_2O + Cu^+ + H_2O$.

10. Dobrac środowisko reakcji oraz współczynniki metodą równań połówkowych:

- $MnO_4^- + Sb^{3+} + \dots = Mn^{2+} + H_3SbO_4 + \dots$ (kwaśne),
- $Mn^{2+} + BiO_3^- + \dots = MnO_4^- + Bi^{3+} + \dots$ (kwaśne),
- $[C_6H_5(NO_2)_3]N^- + Ti^{3+} + \dots = [C_6H_5(NH_2)_3]NH + Ti^{4+} + \dots$ (kwaśne),
- $PtCl_6^{2-} + HCOO^- + \dots = Pt + CO_2 + Cl^- + \dots$ (zasadowe),
- $Al + NO_3^- + \dots = Al(OH)_4^- + NH_3 + \dots$ (zasadowe),
- $Pb_3O_4 + Mn^{2+} + \dots = MnO_4^- + Pb^{2+} + \dots$ (kwaśne),
- $SCN^- + IO_3^- + \dots = CN^- + SO_4^{2-} + I^- + \dots$ (zasadowe),
- $CS(NH_2)_2 + NO_2^- + \dots = CNS^- + N_2 + \dots$ (obojętne),
- $MnO_4^- + H_2O_2 + \dots = Mn^{2+} + O_2 + \dots$ (kwaśne),
- $CrO_4^{2-} + H_2O_2 + \dots = CrO_8^{3-} + \dots$ (zasadowe).

11. Dobrac środowisko reakcji oraz współczynniki metodą równań połówkowych:

- $CO(NH_2)_2 + BrO^- + \dots = CO_2 + N_2 + Br^- + \dots$ (obojętne),
- $As_2O_3 + NO_3^- + \dots = AsO_4^{3-} + NO + \dots$ (kwaśne),
- $Zn + NO_3^- + \dots = Zn(OH)_4^{2-} + NH_3 + \dots$ (zasadowe),
- $As^{3+} + H_2PO_4^- + \dots = As + PO_4^{3-} + \dots$ (kwaśne),
- $S_2O_3^{2-} + Br_2 + \dots = SO_4^{2-} + Br^- + \dots$ (kwaśne),
- $Alu + CN^- + O_2 + \dots = Alu(CN)_2^- + \dots$ (zasadowe),
- $MnO_4^- + CN^- + \dots = MnO_2 + (CN)_2 + \dots$ (zasadowe),
- $As_2S_5 + NO_3^- + \dots = AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO + \dots$ (kwaśne),
- $N_2H_4 + IO_3^- + \dots = N_2 + I^- + \dots$ (obojętne),
- $CNS^- + NO_3^- + \dots = CO_2 + SO_4^{2-} + NO + \dots$ (kwaśne),

12. Dobrac współczynniki dowolną metodą:

- $UO_3 + SOCl_2 = UCl_5 + SO_2 + Cl_2$,
- $B + Na_2O_2 = NaBO_2 + Na_2O$,
- $NO_2 + SO_2 = (NO)_2O_7 + NO$,

- d) $KI + O_3 + H_2O = I_2 + O_2 + KOH$,
 e) $AsO_4^{3-} + S^{2-} + H^+ = AsO_3^{3-} + S + H_2O$,
 f) $AsO_3^{3-} + Zn + H^+ = AsH_3 + Zn^{2+} + H_2O$,
 g) $Zn + NO_3^- + H^+ = Zn^{2+} + NH_4OH + H_2O$,
 h) $H_2Sb_2O_7^{2-} + T + H^+ = Sb^{3+} + I_2 + H_2O$,
 i) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ = Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$,
 j) $AsO_3^{3-} + H_2PO_4^- + H^+ = As + PO_4^{3-} + H_2O$.

13. Dobrać współczynniki dowolną metodą:

- a) $NH_3 + BrO^- = N_2 + Br^- + H_2O$,
 b) $U^{4+} + Br_2 + OH^- = UO_2^{2+} + Br^- + H_2O$,
 c) $Bi^{3+} + SnO_2^{2-} + OH^- = Bi + SnO_3^{2-} + H_2O$,
 d) $Au^{3+} + AsH_3 + OH^- = AsO_3^{3-} + Au + H_2O$,
 e) $Au^{3+} + SbH_3 + OH^- = Au + SbO^+ + H_2O$,
 f) $P + IO_3^- + OH^- = PO_4^{3-} + T + H_2O$,
 g) $VO^{2+} + IO_3^- + OH^- = VO_3^- + T + H_2O$,
 h) $Cu_2S + NO_3^- + H^+ = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO + H_2O$,
 i) $Ag_2S + NO_3^- + H^+ = Ag^+ + S + NO + H_2O$,
 j) $SeO_3^{2-} + SO_3^{2-} + H^+ = Se + SO_4^{2-} + H_2O$,
 k) $Co(NO_2)_6^{3-} + MnO_4^- + H^+ = Co^{2+} + Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O$.

14. Dobrać współczynniki w równaniach reakcji dysproporcjonowania:

- a) $NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$,
 b) $S + NaOH = Na_2S_2O_3 + Na_2S + H_2O$,
 c) $P_4O_6 = P_4 + P_2O_4$,
 d) $SnO_2 + Na_2CO_3 + S = Na_2SnS_3 + SO_2 + CO_2$,
 e) $I_2 + AgNO_3 = AgI + I(NO_3)_3$,
 f) $Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O$,
 g) $H_2S_2O_6 + H_2O = H_2SO_3 + H_2SO_4$,
 h) $KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + ClO_2 + HClO_4 + H_2O$,
 i) $Br_2 + HgO + H_2O = HgBr_2 + HBrO$.

- j) $SCl_2 + NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + NaCl$.

15. Dobrać współczynniki w równaniach reakcji dysproporcjonowania:

- a) $S + NH_3 = S_8N_4 + (NH_4)_2S$,
 b) $H_3PO_3 = H_3PO_4 + PH_3$,
 c) $I_2 + OH^- = I^- + IO_3^- + H_2O$,
 d) $ClO_3^- = ClO_4^- + Cl^-$,
 e) $Te + KOH = K_2Te + K_2TeO_3 + H_2O$,
 f) $N_2O_4 + OH^- = NO_2^- + NO_3^- + H_2O$,
 g) $P + OH^- + H_2O = PH_3 + H_2PO_2^-$,
 h) $(CN)_2 + OH^- = CN^- + CNO^- + H_2O$,
 i) $Cl_2O_6 + OH^- = ClO_3^- + ClO_4^- + H_2O$,
 j) $Pu^{4+} + H_2O = PuO_2^{2+} + H^+ + Pu^{3+}$.

OBLICZANIE STĘŻEŃ CZĄSTECZEK I JONÓW W CIAŁACH STAŁYCH. CIECZACH I GAZACH

3.1. DEFINICJA JEDNOSTEK PODSTAWOWYCH

Ilościowy skład roztworu określa się przez stężenia poszczególnych składników, czyli przez ich zawartość w jednostce masy lub objętości.

Stosuje się następujące sposoby wyrażania stężeń:

3.1.1. Ułamek wagowy (masowy). Procent wagowy (masowy)

Ułamek wagowy (w_i) i-tego składnika nazywamy stosunek masy (m_i) tego składnika do masy całego roztworu:

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (3.1)$$

Suma ułamków wagowych poszczególnych składników roztworu jest równa jedności.

Jeżeli ułamek wagowy pomnożymy przez 100, to wyrażymy stężenie składnika w procentach wagowych $P_i(\text{wag})$. Stężenia roztworów są wyrażane w procentach wagowych dużo częściej niż w procentach molowych lub objętościowych (patrz rozdz. 3.1.3). W tym skrypcie, zgodnie z powszechnie stosowanym zapisem, oznacza się procent wagowy symbolem %, zamiast % wag. Sformułowania typu: "roztwór 5-procentowy", "obliczyć stężenie procentowe", będą określać zawsze stężenie w procentach wagowych.

Procent wagowy jest równy liczbie gramów danego składnika w 100 g roztworu.

3.1.2. Stężenie molowe

Stężenie molowe (c_i) i-tego składnika w danym roztworze jest to stosunek liczności (n_i) tego składnika do objętości (V) całego roztworu:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (3.2)$$

Roztwór zawierający 1 mol danej substancji w objętości 1 dm³ (lub 1 kilomol substancji w objętości 1m³) przyjęto nazywać roztworem jednomolowym tej substancji i oznaczać 1 M KNO₃ ⇔ roztwór KNO₃ o stężeniu 1 mol/dm³ lub 1 kmol/m³.

3.1.3. Ułamek molowy. Procent molowy i objętościowy

Ułamek molowy (x_i) określa stosunek liczności (n_i) danego składnika do sumy liczności wszystkich składników roztworu:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3.3)$$

Suma ułamków molowych poszczególnych składników roztworu jest równa jedności. Aby wyrazić stężenie danego składnika w procentach molowych $P_i(\text{mol})$, należy ułamek molowy pomnożyć przez 100. Stężenie gazów często podaje się w procentach objętościowych.

Procenty objętościowe wyrażają stosunek objętości danego składnika przed zmieszaniem (V_i) do sumy objętości wszystkich składników mieszaniny gazowej, jeżeli objętości były mierzone w jednakowych warunkach ciśnienia i temperatury.

$$P_i(\text{obj.}) = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100 \% \quad (3.4)$$

Suma objętości wszystkich składników tylko dla gazów idealnych jest równa objętości roztworu.

Dla gazów idealnych stężenie wyrażone w procentach objętościowych jest równe stężeniu wyrażonemu w procentach molowych.

3.1.4. pCH, pCl

Często wygodniej jest zapisywać stężenie jonów wodorowych za pomocą wartości pCH zdefiniowanej wzorem:

$$pCH = -\log \frac{c_{H^+}}{c^0} = -\log[H^+] \quad (3.5)$$

w którym $[H^+]$ oznacza iloraz stężenia molowego jonu zapisanego w nawiasie przez stężenie standardowe (c^0). Stężenie standardowe przyjmuje się jako równe 1 mol/dm³ (= 1 kmol/m³, 1000 mol/m³).

Jeżeli stężenie molowe jonów H^+ wyrazić w mol/dm³, wówczas iloraz c_{H^+}/c^0 jest równy wartości liczbowej stężenia jonów wodorowych.

Symbol pH został wprowadzony w skrypcie, aby prawej strony wzoru (3.5) nie ułożamić z symbolem pH , który jest definiowany wzorem:

$$pH = -\log \frac{a_{H^+}}{a^0}, \quad (3.6)$$

w którym a_{H^+} i a^0 oznaczają aktywność jonu H^+ i aktywność standardowa.

Analogicznie do pH można wyrazić stężenie dowolnego jonu J :

$$pJ = -\log \frac{c_J}{c^0} = -\log [J]. \quad (3.7)$$

3.1.5. Stężenie molalne

Stężenie molalne (m_i) i-tego składnika w danym roztworze jest to stosunek liczności (n_i) tego składnika do masy (m_r) rozpuszczalnika:

$$m_i = \frac{n_i}{m_r} \quad [mol/kg]. \quad (3.8)$$

Należy zwrócić uwagę, że

1) stężenie molalne jest powszechnie oznaczane symbolem m , podobnie jak masa. We wzorze (3.8) m_r oznacza stężenie molalne, a m_i - masę rozpuszczalnika.

2) stężenie molalne jest ilorazem wielkości odnoszącej się do składnika (n_i) i wielkości odnoszącej się do rozpuszczalnika (m_r), podczas gdy wszystkie poprzednie stężenia (p_i , x_i , c_i) są ilorazami wielkości odnoszących się do składnika (n_i , n_j) i wielkości odnoszących się do całego roztworu (Σn_i , Σn_j , V).

Wartość stężenia molalnego w odróżnieniu od stężenia molowego jest niezależna od zmian temperatury roztworu.

3.2. PRZYKŁADY

Przykład 1

10,0 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ rozpuszczono w 100 cm^3 wody. Obliczyć stężenie procentowe siarczanu sodu w tym roztworze.

Rozwiązanie

Masy cząsteczkowe: $Na_2SO_4 - 142,02$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - 322,08$. Należy obliczyć, jakiej

masie bezwodnego siarczanu sodu odpowiada 10,0 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

$$\frac{M_{Na_2SO_4}}{M_{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O}} = \frac{m_{Na_2SO_4}}{m_{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O}}$$

$$\frac{142,02}{322,08} = \frac{x}{10,0} \quad i \quad stad: \quad x = \frac{142,02 \cdot 10,0}{322,08} = 4,408 \text{ g}$$

Masa roztworu: $100 + 10,0 = 110$ g.

Stężenie procentowe roztworu Na_2SO_4 wynosi zatem:

$$\frac{4,408}{110} \cdot 100\% = 4,01\%$$

Przykład 2

Obliczyć masę cynku rozwiórowanego w nadmiarze kwasu siarkowego jeżeli otrzymano 0,500 dm³ 2,00-procentowego roztworu $ZnSO_4$ o gęstości 1,03 g/cm³.

Rozwiązanie

Masa atomowa cynku - 65,37, masa cząsteczkowa $ZnSO_4$ - 161,43.

Masa roztworu: $500 \text{ cm}^3 \cdot 1,03 \text{ g/cm}^3 = 515$ g. Masa $ZnSO_4$ w roztworze: $515 \cdot 0,0200 = 10,3$ g. Należy obliczyć masę cynku, który należało rozpuścić przy 100-procentowej wydajności, aby otrzymać 10,3 g $ZnSO_4$

$$\frac{65,37}{161,43} = \frac{x}{10,3} \quad i \quad stad: \quad x = \frac{65,37 \cdot 10,3}{161,43} = 4,17 \text{ g}$$

Przykład 3

Po odparowaniu wody z 5,00 m³ solanki otrzymano 152,5 kg NaCl i 36,9 kg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Jaka była liczność chlorku sodu i magnezu w tym roztworze? Jakże było stężenie molowe jonów chlorkowych w tym roztworze?

Rozwiązanie

Masy cząsteczkowe: NaCl - 58,44, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 203,2.

Liczność NaCl:

$$\frac{152,5 \text{ kg}}{58,44 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 2,610 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Liczność $MgCl_2 \cdot 6H_2O$:

$$\frac{36,9 \text{ kg}}{203,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 0,1815 \cdot 10^3 \text{ mol.}$$

Liczność jonów Cl^- :

$$2,610 \cdot 10^3 + 2(0,1815 \cdot 10^3) = 2,973 \text{ kmol.}$$

Stężenie molowe jonów Cl^- :

$$\frac{2,973 \text{ kmol}}{5,00 \text{ m}^3} = 0,595 \text{ kmol/m}^3 = 0,595 \text{ mol/dm}^3.$$

W roztworze znajdowało się 2,61 kmol NaCl i 0,182 kmol MgCl_2 . Stężenie jonów chlorkowych wynosi 0,595 mol/dm³.

Przykład 4

Obliczyć w procentach molowych rozpuszczalność czterochloru wanu (VCl_4) w czterochloru węgla, jeżeli wiadomo, że 66,834 g VCl_4 rozpuszcza się w 500 cm³ CCl_4 .

Rozwiązanie

Masy cząsteczkowe: VCl_4 - 192,7, CCl_4 - 153,8.

Gęstość CCl_4 - 1,595 g/cm³

Masa 500 cm³ CCl_4 : $500 \text{ cm}^3 \cdot 1,595 \text{ g/cm}^3 = 797,5 \text{ g.}$

Stanowi to:

$$\frac{797,5 \text{ g}}{153,8 \text{ g/mol}} = 5,185 \text{ mol.}$$

Liczność VCl_4 :

$$\frac{66,83 \text{ g}}{192,7 \text{ g/mol}} = 0,3478 \text{ mol.}$$

Procent molowy VCl_4 w roztworze wynosi:

$$\frac{0,3468}{0,348 + 5,185} \cdot 100 \% = 6,27 \% \text{ (mol.)}.$$

Przykład 5

Zmieszano 10,5 cm³ CO_2 , 12,1 cm³ O_2 i 25,0 cm³ N_2 , zmierzonych w jednakowych

warunkach ciśnienia i temperatury. Wyrazić skład mieszaniny gazów w procentach objęściowych, jeżeli ciśnienie i temperatura nie uległy zmianie.

Rozwiązanie

Objętość mieszaniny jest ściśle równa sumie objętości składników tylko dla gazów idealnych.

Traktując gazy rzeczywiste jak idealne możemy obliczyć sumę objętości składników:

$$10,5 + 12,1 + 25,0 = 47,6 \text{ cm}^3$$

$$\% (\text{obj.}) \text{CO}_2 : \frac{10,5}{47,6} \cdot 100 \% = 22,1 \% (\text{obj.}),$$

$$\% (\text{obj.}) \text{O}_2 : \frac{12,1}{47,6} \cdot 100 \% = 25,4 \% (\text{obj.}),$$

$$\% (\text{obj.}) \text{N}_2 : \frac{25,0}{47,6} \cdot 100 \% = 52,5 \% (\text{obj.}).$$

Przykład 6

Jakie jest pch każdego z następujących roztworów: a) 0,00100 M HCl ; b) 0,00150 M H_2SO_4 ; c) 0,060 M HNO_3 ?

Rozwiązanie

$$\text{a) } \text{pch} = -\log 1,00 \cdot 10^{-3} = 3,000;$$

$$\text{b) } \text{pch} = -\log 3,00 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,00 = 2,523;$$

$$\text{c) } \text{pch} = -\log 6,0 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 6,00 = 1,22.$$

Przykład 7

Jakie jest stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze, jeżeli pCOH wynosi: a) 2,43;

b) 3,55?

Rozwiązanie

$$\text{a) } \text{pCOH} = 2,43,$$

$$\log [\text{OH}^-] = -2,43 = -2 - 0,43 = -2 - 1 + 1 - 0,43 = -3 + 0,57,$$

$$[\text{OH}^-] = 3,7 \cdot 10^{-3}, \text{COH}^- = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{b) } \text{pCOH} = 3,55,$$

$$\log [\text{OH}^-] = -3,55 = 4,45,$$

$$[\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-4}, \text{COH}^- = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Przykład 8

12,75 g stałego wodorotlenku sodu rozpuszczono w 2,80 kg wody. Obliczyć stężenie molalne NaOH w tym roztworze.

R o z w i ą z a n i e

Masa cząsteczkowa NaOH - 40,00.

Liczność NaOH w roztworze wynosi:

$$n = \frac{12,75 \text{ g}}{40,00 \text{ g/mol}} = 0,3187 \text{ mol}$$

Stężenie molalne oblicza się ze wzoru definiującego:

$$m = \frac{0,3187 \text{ mol}}{2,80 \text{ kg}} = 0,114 \text{ mol/kg}$$

3.3. ZADANIA

1. Do 1,800 kg wody dodano 200 g stałego azotanu ołowianego. Jakie jest stężenie procentowe $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w tym roztworze?

2. Mieszanka gazowa zawiera 20,0 mg CO_2 , 18,8 mg O_2 i 53,5 mg N_2 . Określić skład mieszaniny w ułamkach wagowych.

3. Analiza ilościowa stali wykazała, że w 800 kg tej stali znajduje się 22,8 kg miedzi, 0,20 kg węgla, a resztę stanowi żelazo. Określić skład stali w procentach wagowych.

4. Obliczyć masę azotanu sodu i wody, które należy odważyć, aby przygotować 600 g roztworu zawierającego 5,00% NaNO_3 .

5. Rozpuszczono w wodzie 80,0 g dwutlenku potasu (K_2O), otrzymując roztwór 12,5-procentowy. Obliczyć masę wody zużytej do przygotowania tego roztworu.

6. Obliczyć masę $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i wody, które należy odważyć w celu przygotowania 20,0 kg 10,0-procentowego roztworu chlorku baru.

7. Skład mieszaniny gazowej, wyrażony w ułamkach wagowych, jest następujący:

$$w_{\text{N}_2} = 0,20; w_{\text{H}_2} = 0,35; w_{\text{CO}_2} = 0,42; w_{\text{Ar}} = 0,030.$$

Obliczyć masę argonu znajdującego się w 22,0 g tej mieszaniny.

8. Pewien stop zawiera 51,0 % Bi, 24,3 % Pb, 12,5 % Sn, a resztę stanowi kadm. Obliczyć masy ołowiu i kadmu znajdujących się w 900 kg tego stopu.

9. 202 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w wodzie, otrzymując 2,00 dm³ roztworu o gęstości 1,05 g/cm³. Jakie jest stężenie procentowe Na_2HPO_4 w tym roztworze?

10. Zmieszano 20,0 cm³ alkoholu izopropylowego z 80,0 cm³ benzenu. Obliczyć stężenie procentowe alkoholu w benzenie.

Gęstość benzenu - 0,879 g/cm³, alkoholu - 0,786 g/cm³.

11. 15,2 g naftalenu rozpuszczono w 100 cm³ benzenu. Obliczyć stężenie procentowe naftalenu w tym roztworze. Gęstość benzenu - 0,879 g/cm³.

12. Obliczyć objętości benzenu i alkoholu etylowego, które należy odważyć, aby przygotować 250 g roztworu o zawartości 12,0 % (wag.) alkoholu. Gęstość benzenu - 0,879 g/cm³, alkoholu - 0,789 g/cm³.

13. Obliczyć masę boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i wody, które należy odważyć, aby przygotować 2,00 dm³ 5,00-procentowego roztworu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ o gęstości 1,04 g/cm³.

14. 6,00 milimola HCl znajduje się w objętości 250 cm³. Obliczyć stężenie molowe kwasu w tym roztworze.

15. W czterech kolbach miarowych o pojemności 100, 250, 500 i 1000 cm³ przygotowano roztwory wodne NaCl w ten sposób, że do każdej kolby wprowadzono po 0,500 mola NaCl i po rozpuszczeniu uzupełniono wodą do kreski. Obliczyć stężenie molowe NaCl w poszczególnych kolbach.

16. Rozpuszczalność PbI_2 w temperaturze 291 K wynosi $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Obliczyć stężenia molowe jonów Pb^{2+} i I^- w roztworze nasyconym.

17. Rozpuszczono w wodzie 8,00 mola $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Obliczyć objętość otrzymanego roztworu, jeżeli stężenie molowe azotanu miedzi w tym roztworze wynosi 0,600 mol/dm³.

18. Stężenie jonów Ca^{2+} w nasyconym roztworze $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w temperaturze 291 K wynosi $1,23 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Obliczyć licznosc fosforanu wapnia (w molach), który może się rozpuścić w 10,0 dm³ wody.

19. Jakie jest stężenie molowe roztworu H_3PO_4 , jeżeli w 240 cm³ tego roztworu znajduje się 30,0 g kwasu fosforowego?

20. Obliczyć masę kwasu szczawiowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), który należy odważyć w celu przygotowania 0,50 dm³ roztworu kwasu o stężeniu 0,20 mol/dm³.

21. 1,50 g stopu zawierającego 60,0% glinu roztopiono w stężonym roztworze wodorotlenku potasu, po czym rozcieńczono wodą do objętości 250 cm³. Obliczyć stężenie molowe $\text{KAl}(\text{OH})_4$.

22. 1,500 g stopu zawierającego 35,0% Cu i 55,0% Zn roztopiono w kwasie azotowym, a następnie rozcieńczono wodą do objętości 500 cm³. Obliczyć stężenia molowe jonów Cu^{2+} i Zn^{2+} .

23. Obliczyć masę CO_2 zawartego w 3,00 dm³ wody sodowej, jeżeli stężenie molowe CO_2 wynosi 0,034 mol/dm³.

24. Nasycony roztwór wodny azotanu potasu w temperaturze 293 K zawiera 24,00 g KNO_3 w 100,0 g roztworu. Gęstość roztworu wynosi 1,162 g/cm³. Jakie jest stężenie molowe KNO_3 w tym roztworze?

25. Pewną ilość wodorotlenku potasu rozpuszczono w 88,0 g wody, otrzymując roztwór o stężeniu 2,32 mol/dm³ i gęstości 1,100 g/cm³. Obliczyć masę KOH rozpuszczonego w wodzie.

26. 8,00 mola ZnSO_4 rozpuszczono w pewnej objętości wody, otrzymując roztwór o stężeniu 0,800 mol/dm³ i gęstości 1,125 g/cm³. Obliczyć masę wody, w której rozpuszczono siarczan cynku.

27. 222 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w pewnej objętości wody, otrzymując roztwór o stężeniu 0,500 mol/dm³ i gęstości 1,06 g/cm³. Obliczyć stężenie molowe wody w tym roztworze.

28. Pewną ilość nftalemu (C_{10}H_8) rozpuszczono w 16,6 cm³ chloroformu (CHCl_3). Otrzymano roztwór, w którym stężenie nftalemu wynosi 1,87 · 10⁻¹ mol/dm³, a gęstość - 1,502 g/cm³. Obliczyć masę nftalemu rozpuszczonego w chloroformie. Gęstość chloroformu - 1,490 g/cm³.

29. W 100 dm³ wody rozpuszcza się 0,75 dm³ dwusiarczku węgla (CS_2), przy czym gęstość takiego roztworu wynosi 1,012 g/cm³. Obliczyć stężenie molowe CS_2 w tym roztworze. Gęstość CS_2 - 1,261 g/cm³.

30. Roztwór zawiera 0,020 mola wody, 1,00 mola etanolu i 0,98 mola benzenu. Podać skład roztworu w ułamkach molowych.

31. Roztwór trójskładnikowy, składający się z acetonu ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), wody i eteru dwumetylowego ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$) ma następujący skład, wyrażony w ułamkach molowych: $x_a = 0,485$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,115$, resztę stanowi eter dwumetylowy. Obliczyć licznosc każdego ze składników znajdujących się w 125 g tego roztworu.

32. Obliczyć licznosc kwasu solnego znajdujacego sie w 200 cm³ wodnego roztworu tego kwasu, jeżeli wiadomo, że ułamek molowy wody w tym roztworze wynosi 0,965, a gęstość roztworu jest równa 1,036 g/cm³.

33. W 100,0 g wody rozpuszczono 0,45 g chlorku potasu. Obliczyć ułamek molowy KCl w tym roztworze.

34. Roztwór składa się z 2,00 części wagowych chloroformu (CHCl_3), 2,00 części wagowych etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) i 1,00 części wagowej czterochlorku węgla (CCl_4). Podać skład roztworu w ułamkach molowych.

35. Obliczyć w procentach molowych skład mieszaniny gazowej składającej się z wodoru, argonu i helu, jeżeli wiadomo, że 1,000 g tej mieszaniny zawiera 273 mg wodoru, 375 mg argonu i resztę helu.

36. Obliczyć masę kwasu siarkowego znajdujacego sie w 150 g roztworu wodnego tego kwasu, jeżeli ułamek molowy H_2SO_4 wynosi 0,173.

37. Stala mieszanina CaCl_2 - KCl zawiera 10,0% molowych chlorku potasu. Obliczyć masę potasu i wapnia znajdujacych sie 200 kg tej mieszaniny.

38. Zmieszano 56,5 cm³ alkoholu metylowego (CH_3OH), 32,4 cm³ benzenu (C_6H_6) i 30,0 cm³ acetonu ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Określić skład roztworu w ułamkach molowych. Gęstość benzenu - 0,894 g/cm³, metanolu - 0,796 g/cm³, acetonu - 0,891 g/cm³.

39. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać wodę i etanol o gęstości 0,789 g/cm³, aby otrzymać roztwór, w którym ułamek molowy wody wynosi 0,300?

40. W roztworze składającym się z alkoholu ctylowego i metylowego ułamek molowy metanolu wynosi 0,200. Obliczyć objętości każdego ze składników, które należy zmieszać, aby otrzymać 100 g roztworu. Gęstość metanolu - 0,796 g/cm³, etanolu - 0,789 g/cm³.

41. Zmieszano ze sobą azot, wodór i tlen, otrzymując 15,0 m³ mieszaniny o następującym składzie, wyrażonym w procentach objętościowych: 91,2% N_2 , 4,8% H_2 i 4,0% O_2 . Obliczyć objętości poszczególnych gazów przed zmieszaniem, jeżeli temperatura i ciśnienie gazów przed i po zmieszaniu pozostały nie zmienione.

42. Obliczyć p_{COH} każdego z następujących roztworów:
a) $1,00 \cdot 10^{-4}$ M NaOH; b) 0,55 M KOH; c) 0,034 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

43. Jakiej jest p_{FeCl} w 0,0100 M FeCl_3 ?

44. Jakiej jest stężenie jonów wodorowych w roztworze, jeżeli p_{H} wynosi:
a) 2,73; b) 3,60; c) 5,21?

45. Jak zmieni się stężenie jonów wodorowych w roztworze, jeżeli:

- a) p_{H} zwiększyć o 2,50 jednostki;
b) p_{H} zwiększyć o 4,00 jednostki;
c) p_{H} zmniejszyć o 1,5 jednostki?

46. Obliczyć p_{COH} roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 0,0030 mola NaOH w 60 cm^3 wody.

47. Obliczyć licznosc kwasu siarkowego, który należy rozpuścić w wodzie, aby przygotować 250 cm^3 roztworu kwasu o $p_{\text{H}} = 2,50$.

48. Obliczyć p_{H} roztworu zawierającego 2,00 g kwasu solnego w 1,000 dm^3 roztworu.

49. Obliczyć masę stałego KOH, którą należy odważyć, aby przygotować 5,00 dm^3 roztworu o $p_{\text{COH}} = 3,00$.

50. Obliczyć masę (w mg) jonów OH^- znajdujących się w:
a) 100 cm^3 roztworu o $p_{\text{COH}} = 1,80$;
b) 250 cm^3 roztworu o $p_{\text{COH}} = 5,85$;
c) 100 cm^3 roztworu o $p_{\text{COH}} = 3,30$.

51. Jakiej jest p_{H} roztworu H_2SO_4 , jeżeli $p_{\text{SO}_4} = 2,52$?

52. Pewną ilość wodorotlenku potasu rozpuszczono w 125 g wody, otrzymując roztwór o stężeniu 0,150 mol/kg. Obliczyć masę KOH rozpuszczonego w wodzie.

53. Obliczyć masę chlorku sodu rozpuszczonego w wodzie, jeżeli otrzymano 0,500 kg roztworu o stężeniu (molanym) NaCl 0,175 mol/kg.

54. Obliczyć masę azotanu sodu rozpuszczonego w wodzie, jeżeli otrzymano 200 cm^3 roztworu o stężeniu NaNO_3 0,250 mol/kg. Gęstość otrzymanego roztworu wynosi 1,012 g/cm^3 .

55. 5,00 g stałego wodorotlenku sodu rozpuszczono w wodzie, otrzymując 250 cm^3 roztworu NaOH o gęstości 1,021 g/cm^3 . Obliczyć stężenie molalne NaOH w tym roztworze.

3.4. PRZELICZANIE STĘŻEŃ WYRAŻONYCH W RÓŻNYCH JEDNOSTKACH

Chcąc określić wartości stężeń w nowych jednostkach można posłużyć się wzorem definiującym to stężenie. Wymaga to wcześniejszego obliczenia wielkości występujących w tych wzorach: licznosci, masy lub objętości substancji rozpuszczonej oraz licznosci, masy lub objętości roztworu, względnie masy rozpuszczalnika. Wielkości te oblicza się dla dowolnie przyjętej:

- a) masy roztworu (np. 100 g, 5,38 kg), jeżeli pierwotne stężenie jest wyrażone w procentach wagowych;
b) objętości roztworu (np. 1 dm^3 , 27,3 m^3), jeżeli pierwotne stężenie jest stężeniem molowym;
c) licznosci roztworu (np. 100 mol, 0,35 kmol), jeżeli pierwotne stężenie jest wyrażone w ułamkach molowych;
d) masy rozpuszczalnika (np. 1 kg, 73 g), jeżeli pierwotne stężenie jest stężeniem molalnym.

3.5. PRZYKŁADY

Przykład 1

Jakiej jest stężenie procentowe roztworu BaCl_2 o stężeniu 1,44 mol/ dm^3 i gęstości 1,253 g/cm^3 ?

R o z w i ą z a n i e

Masa cząsteczkowa BaCl_2 - 208,2,

1,000 dm^3 roztworu zawiera 1,44 mol BaCl_2 , co stanowi:

$$1,44 \text{ mol} \cdot 208,2 \text{ g/mol} = 300,6 \text{ g}.$$

Masa roztworu:

$$1,000 \text{ dm}^3 \cdot 1,253 \text{ kg/dm}^3 = 1,253 \text{ kg}.$$

Stężenie procentowe BaCl_2 :

$$\frac{300,6}{1253} \cdot 100 \% = 24,0 \%.$$

Przykład 2

Mieszanina gazowa: argonu, wodoru i helu ma następujący skład, wyrażony w ułamkach

molowych: $x_{Ar} = 0,150$, $x_{H_2} = 0,400$, $x_{He} = 0,450$. Obliczyć stężenia molowe poszczególnych składników mieszaniny, jeżeli jej masa wynosi 25,0 g, a objętość 450 dm³.

Rozwiązanie

Masy atomowe: argonu - 39,948, helu - 4,003; masa cząsteczkowa wodoru - 2,016.

Obliczając liczności poszczególnych składników w 450 dm³ mieszaniny należy masę mieszaniny wyrazić jako funkcję liczności tych składników, a następnie, uwzględniając znane wartości ułamków molowych, wyrazić masę mieszaniny jako funkcję liczności tylko jednego składnika mieszaniny, np. n_{Ar} . Bilans masy:

$$25,0 \text{ g} = n_{Ar} \cdot 39,95 \text{ g/mol} + n_{H_2} \cdot 2,016 \text{ g/mol} + n_{He} \cdot 4,003 \text{ g/mol}.$$

Zgodnie z definicją ułamków molowych:

$$x_{Ar} = \frac{n_{Ar}}{n_{Ar} + n_{H_2} + n_{He}} = 0,150,$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{Ar} + n_{H_2} + n_{He}} = 0,400,$$

$$x_{He} = \frac{n_{He}}{n_{Ar} + n_{H_2} + n_{He}} = 0,450.$$

Stąd:

$$\frac{n_{H_2}}{n_{Ar}} = \frac{0,400}{0,150} \Rightarrow n_{H_2} = n_{Ar} \cdot \frac{0,400}{0,150}$$

$$\frac{n_{He}}{n_{Ar}} = \frac{0,450}{0,150} \Rightarrow n_{He} = n_{Ar} \cdot \frac{0,450}{0,150}$$

Po podstawieniu powyższych zależności do bilansu masy otrzymuje się:

$$n_{Ar} = \frac{25,0}{39,95 + \frac{0,400}{0,150} \cdot 2,016 + \frac{0,450}{0,150} \cdot 4,003} = 0,4359 \text{ mol}.$$

$$n_{H_2} = \frac{0,400}{0,150} \cdot 0,4359 = 1,162 \text{ mol},$$

$$n_{He} = \frac{0,450}{0,150} \cdot 0,4359 = 1,307 \text{ mol}.$$

Stężenia molowe poszczególnych składników wynoszą:

$$c_{Ar} = \frac{0,4359 \text{ mol}}{450 \text{ dm}^3} = 9,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{H_2} = \frac{1,162 \text{ mol}}{450 \text{ dm}^3} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{He} = \frac{1,307 \text{ mol}}{450 \text{ dm}^3} = 2,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Przykład 3

Roztwór trójskładnikowy, składający się z benzenu, acetonu i etanolu ma następujący skład: $x_b = 0,020$; $x_a = 0,080$ i $x_e = 0,900$. Jaki jest skład roztworu w procentach wagowych?

Rozwiązanie

Masy cząsteczkowe: benzenu - 78,11; acetonu - 58,08 i etanolu - 46,07.

Zakładając, że liczność roztworu wynosi 100 moli, zawiera on następujące liczności składników: 2,0 mola benzenu, 8,0 mola acetonu i 90,0 mola alkoholu.

Masa roztworu, równa sumie mas poszczególnych składników, wynosi:

$$m = 2,0 \cdot 78,1 + 8,0 \cdot 58,1 + 90,0 \cdot 46,07 = 156 + 465 + 4146 = 4767 \text{ g}.$$

Procenty wagowe poszczególnych składników wynoszą:

$$\text{benzen} : \frac{156}{4767} \cdot 100 \% = 3,3 \%,$$

$$\text{aceton} : \frac{465}{4767} \cdot 100 \% = 9,8 \%,$$

$$\text{etanol} : \frac{4146}{4767} \cdot 100 \% = 86,9 \%.$$

Przykład 4

Obliczyć pH następujących roztworów:

- 2,00-procentowego roztworu HCl o gęstości 1,021 g/cm³;
- roztworu H₂SO₄ o gęstości 1,040 g/cm³, w którym ułamek molowy wody wynosi 0,990;
- roztworu HNO₃ o gęstości 1,001 g/cm³, którego stężenie molalne wynosi 0,055 mol/kg.

Rozwiązanie

a) Masa cząsteczkowa HCl - 36,46.

Jeżeli przyjmie się, że masa roztworu wynosi 100 g, masa czystego kwasu zawartego w tym 2,00-procentowym roztworze jest równa 2,00 g, co stanowi:

$$\frac{2,00 \text{ g}}{36,46 \text{ g/mol}} = 0,05485 \text{ mol.}$$

Objętość 100 g roztworu:

$$V = \frac{100 \text{ g}}{1,021 \text{ g/cm}^3} = 97,94 \text{ cm}^3.$$

Stężenie molowe kwasu:

$$c = \frac{0,05485 \text{ mol}}{97,94 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,560 \text{ mol/dm}^3.$$

$$pH = -\log 0,560 = 1,000 - \log 5,60 = 1,000 - 0,748 = 0,252.$$

b) masa cząsteczkowa H_2SO_4 - 98,08.

Jeżeli założy się, że liczność roztworu wynosi 100 moli, to wówczas roztwór zawiera: 99,0 mola wody i 1,0 mola kwasu.

Masa roztworu: $1,0 \cdot 98,1 + 99,0 \cdot 18,02 = 1882 \text{ g}$.

Objętość 100 moli roztworu:

$$V = \frac{1882 \text{ g}}{1,040 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3} = 1,810 \text{ dm}^3.$$

Stężenie molowe kwasu:

$$c = \frac{1,0 \text{ mol}}{1,81 \text{ dm}^3} = 0,55 \text{ mol/dm}^3.$$

Stężenie jonów wodorowych, przy założeniu całkowitej dysocjacji kwasu:

$$c_{H^+} = 2 \cdot 0,55 = 1,1 \text{ mol/dm}^3, [H^+] = 1,1$$

$$pH = -\log 1,1 = -0,04.$$

c) Masa cząsteczkowa HNO_3 - 63,02.

W 1000 g wody znajduje się 0,055 mola HNO_3 , co stanowi:

$$0,055 \text{ mol} \cdot 63,02 \text{ g/mol} = 3,47 \text{ g}.$$

Masa roztworu wynosi:

$$1000 \text{ g} + 3,47 = 1003 \text{ g}.$$

stąd objętość:

$$\frac{1003 \text{ g}}{1,001 \text{ g/cm}^3} = 1,002 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$$

Stężenie molowe kwasu:

$$c = \frac{0,055 \text{ mol}}{1,002 \text{ dm}^3} = 0,055 \text{ mol/dm}^3$$

Ponieważ jest to mocny kwas: $c_{H^+} = 0,055 \text{ mol/dm}^3$

$$pH = -\log 0,055 = 2,00 - \log 5,5 = 2,00 - 0,74 = 1,26.$$

Przykład 5

3,37 mola kwasu octowego rozpuszczono w wodzie, otrzymując 2,00 dm³ roztworu o gęstości 1,012 g/cm³. Obliczyć stężenie molalne CH_3COOH w tym roztworze.

Rozwiązanie

Masa cząsteczkowa CH_3COOH - 60,05.

Masa kwasu octowego znajdującego się w 2,00 dm³ roztworu wynosi:

$$3,37 \text{ mol} \cdot 60,05 \text{ g/mol} = 202,4 \text{ g}.$$

Masa 2,00 dm³ roztworu:

$$2,00 \text{ dm}^3 \cdot 1,012 \text{ kg/dm}^3 = 2,024 \text{ kg}.$$

Masa rozpuszczalnika (wody):

$$2,024 \text{ kg} - 0,202 \text{ kg} = 1,822 \text{ kg}.$$

Stężenie molalne CH_3COOH wynosi: $m = \frac{3,37 \text{ mol}}{1,822 \text{ kg}} = 1,85 \text{ mol/kg}$.

3.6. ZADANIA

1. Rozpuszczono 0,314 mola $Ba(OH)_2$ w wodzie, uzyskując 250 cm³ roztworu o gęstości 1,077 g/cm³. Jakie jest stężenie procentowe wodorotlenku baru w otrzymanym roztworze?

2. Jaka jest liczność chlorowodoru w 150 cm³ 26,0-procentowego roztworu kwasu solnego o gęstości 1,129 g/cm³? Jakie jest stężenie molowe HCl w tym roztworze?

3. Roztwór siarczanu cynku o gęstości 1,232 g/cm³ zawiera 35,64% $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Jakie jest stężenie molowe $ZnSO_4$ w tym roztworze?

4. W zbiorniku o pojemności 5,00 m³ znajduje się 200 g mieszaniny CO_2 i N_2 zawierającej 46,8% (wag.) azotu. Obliczyć stężenie molowe CO_2 i N_2 .

5. Roztwór siarczanu żelazowego o stężeniu $0,330 \text{ mol/dm}^3$ zawiera $12,0\% \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Obliczyć gęstość tego roztworu.
6. $5,24$ mola kwasu selenowego rozpuszczono w wodzie, otrzymując $2,00 \text{ dm}^3$ roztworu. Obliczyć gęstość roztworu, jeżeli zawiera on $30,0\% \text{ H}_2\text{SeO}_4$.
7. Otrzymano roztwór $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o stężeniu $0,364 \text{ mol/dm}^3$ i gęstości $1,070 \text{ g/cm}^3$. Jaki jest ułamek molowy dwuchromianu w tym roztworze?
8. Ułamek molowy $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ w roztworze wodnym wynosi $0,0040$. Jakie jest stężenie molowe azotanu baru, jeżeli gęstość roztworu wynosi $1,05 \text{ g/cm}^3$?
9. Otrzymano roztwór wodny NaCl o stężeniu $4,00 \text{ mol/dm}^3$ i gęstości $1,148 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć ułamek molowy wody w tym roztworze.
10. Mieszanina chloroformu (CHCl_3) i heksanu (C_6H_{14}) zawiera $58,0\%$ (wag.) chloroformu. Obliczyć ułamek molowy chloroformu w tej mieszaninie.
11. Podać skład $25,0$ -procentowego wodnego roztworu amoniaku (NH_3) w ułankach molowych.
12. Jakie jest stężenie procentowe roztworu HNO_3 , jeżeli ułamek molowy wody w tym roztworze wynosi $0,807$?
13. Jaki jest skład roztworu w ułankach molowych, jeżeli wiadomo, że roztwór ten zawiera $20,0\%$ etanu dwumetylowego ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$), $60,0\%$ etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) i resztę wody?
14. Rozpuszczono siarczan glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) w wodzie, otrzymując roztwór, w którym ułamek molowy wody wynosi $0,92$. Obliczyć stężenie procentowe $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w tym roztworze.
15. Który z roztworów H_2SO_4 jest bardziej stężony: a) roztwór o $\text{pH} = 1,35$; b) roztwór $1,50$ -procentowy o gęstości $1,008 \text{ g/cm}^3$; c) roztwór o stężeniu $0,150 \text{ mol/dm}^3$; d) roztwór, w którym $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,010$, a jego gęstość wynosi $1,04 \text{ g/cm}^3$.
16. W którym z następujących roztworów jest największa liczność kwasu solnego: a) 100 cm^3 roztworu o $\text{pH} = 1,50$; b) 120 cm^3 $2,00$ -procentowego roztworu HCl o gęstości $1,01 \text{ g/cm}^3$; c) 150 g roztworu o ułamku molowym kwasu $0,020$; d) 200 g roztworu o stężeniu $0,500 \text{ mol/kg}$?

17. Otrzymano roztwór kwasu fosforowego o stężeniu $1,76 \text{ mol/dm}^3$ i gęstości $1,146 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć stężenie molalne H_3PO_4 w tym roztworze.

18. pH roztworu kwasu solnego wynosi $1,76$. Jakie jest stężenie molalne HCl w otrzymanym roztworze, jeżeli jego gęstość wynosi $1,001 \text{ g/cm}^3$.
19. $0,882$ mola bezwodnego siarczanu nikielu rozpuszczono w $1,00 \text{ kg}$ wody. Obliczyć stężenie molowe NiSO_4 w otrzymanym roztworze, jeżeli gęstość roztworu wynosi $1,133 \text{ g/cm}^3$.
20. Obliczyć stężenie molalne azotanu potasu w $1,50$ -procentowym roztworze tej soli.
21. Jakie jest stężenie procentowe roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,500 \text{ mol/kg}$?
22. Ułamek molowy K_2PtCl_6 w roztworze wodnym wynosi $0,015$. Jakie jest stężenie molalne K_2PtCl_6 w tym roztworze?
23. Otrzymano dwa roztwory wodne kwasu octowego:
 - a) roztwór o stężeniu molalnym CH_3COOH równym $0,155 \text{ mol/kg}$;
 - b) roztwór, w którym ułamek molowy kwasu jest równy $0,010$.
 W którym z roztworów jest większe stężenie kwasu octowego?

3.7. ROZCIĘNCZANIE ROZTWORÓW.

MIESZANIE ROZTWORÓW O RÓŻNYCH STĘŻENIACH

W laboratorium chemicznym bardzo często rozcieńcza się roztwory oraz miesza dwa lub więcej roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach. Chcąc obliczyć stężenie, masę lub objętość jednego z roztworów wyjściowych lub stężenie, masę lub objętość roztworu końcowego można posłużyć się równaniami bilansowymi. Zazwyczaj stosuje się dwa rodzaje bilansów: bilans liczności substancji rozpuszczonej lub bilans masy substancji rozpuszczonej:

$$n_1 + n_2 + \dots = n_k, \quad (3.9)$$

gdzie n_i jest licznoscia substancji rozpuszczonej (w molach, kilomolach, milimolach) w roztworach wyjściowych (n_1, n_2, \dots) i w roztworze końcowym (n_k),

$$m_1 + m_2 + \dots = m_k, \quad (3.10)$$

gdzie m_i jest masą substancji rozpuszczonej (w kilogramach, gramach, miligramach) w roztworach wyjściowych (m_1, m_2, \dots) i roztworze końcowym (m_k).

Należy pamiętać, że w bilansie wszystkie człony muszą być wyrażone w tych samych jednostkach.

Gdy n lub m nie jest bezpośrednio dane w zadaniu, wartości te oblicza się z innych danych, np.:

$$n_i = c_i \cdot V_i = c_i \cdot \frac{m_i}{d_i}, \quad (3.11)$$

gdzie: c_i - stężenie molowe substancji rozpuszczonej,

V_i - objętość roztworu,

m_i - masa roztworu,

d_i - gęstość roztworu.

$$m_i = c_i \cdot V_i \cdot M = \frac{P_i}{100} \cdot m_H = \frac{P_i}{100} \cdot V_i \cdot d_H, \quad (3.12)$$

gdzie: M - masa molowa substancji rozpuszczonej,

P_i - stężenie procentowe substancji rozpuszczonej.

Zastępując m_i lub n_i powyższymi iloczynami, można podstawić do bilansu poszczególne wielkości w różnych wielokrotnościach jednostek pod warunkiem, że są one takie same we wszystkich iloczynach (np. c_i w mol/m^3 , a V_i w dm^3).

W przypadku, gdy jeden z roztworów wyjściowych nie zawiera substancji bilansowanej, człon ten w bilansie opuszczamy.

Niekiedy zachodzi konieczność obliczania masy lub objętości roztworu końcowego.

Masa roztworu końcowego jest zawsze równa sumie mas poszczególnych roztworów wyjściowych.

Obliczając objętość roztworu końcowego można przyjąć, że jest ona równa sumie objętości roztworów wyjściowych *tylko wtedy*, gdy roztwory te nie różnią się zbytnio stężeniami, lub gdy są to roztwory rozcieńczone. Mówimy wówczas o *addywności objętości* ($V_1 + V_2 + \dots = V_k$). Gdy stężenia roztworów znacząco się różnią, należy objętości roztworów przeliczyć na masę, a masę roztworu końcowego ponownie przeliczyć na jego objętość.

3.8. PRZYKŁADY

Przykład 1

Do $40,0 \text{ dm}^3$ 10,95-procentowego roztworu amoniaku o gęstości $0,954 \text{ g/cm}^3$ dodano pewną objętość wody tak, że stężenie NH_3 znalazło do 6,75%, natomiast gęstość roztworu wzrosła do $0,970 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć masę dodanej wody i objętość otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie

Jeżeli założy się, że masa dodanej wody wynosi x kilogramów, to bilans masy amoniaku można przedstawić równaniem:

$$\begin{aligned} 40,0 \text{ dm}^3 \cdot 0,954 \text{ kg/dm}^3 \cdot 0,1095 &= \\ = (40,0 \text{ dm}^3 \cdot 0,954 \text{ kg/dm}^3 + x) \cdot 0,0675, \\ x &\approx 23,73 \text{ kg}, \\ x &= 23,7 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Bilans masy roztworu:

$$40,0 \text{ dm}^3 \cdot 0,954 \text{ kg/dm}^3 + 23,73 \text{ kg} = 61,89 \text{ kg}.$$

Objętość roztworu:

$$V = \frac{61,89 \text{ kg}}{0,970 \text{ kg/dm}^3} = 63,8 \text{ dm}^3.$$

Przykład 2

Obliczyć pH roztworu powstałego przez zmieszanie równych objętości roztworów: HCl o $\text{pH} = 1,00$, HBr o $\text{pH} = 2,00$ i HI o $\text{pH} = 3,00$.

Rozwiązanie

Stężenia jonów wodorowych w roztworach HCl , HBr i HI wynoszą odpowiednio: $0,10$; $0,010$ i $0,0010 \text{ mol/dm}^3$. Zakładając, że zmieszano po $1,00 \text{ dm}^3$ każdego z roztworów, otrzyma się równanie bilansujące licznosc jonów wodorowych w postaci:

$$\begin{aligned} 1,00 \text{ dm}^3 \cdot 0,10 \text{ mol/dm}^3 + 1,00 \text{ dm}^3 \cdot 0,010 \text{ mol/dm}^3 + \\ + 1,00 \text{ dm}^3 \cdot 0,0010 \text{ mol/dm}^3 &= 3,00 \text{ dm}^3 \cdot x, \\ x &= 0,037 \text{ mol/dm}^3, \\ \text{pH} = -\log 3,7 \cdot 10^{-2} &= 2,00 - 0,57 = 1,43. \end{aligned}$$

Przykład 3

Zmieszano $2,00 \text{ dm}^3$ $1,00 \text{ M NaOH}$ o gęstości $1,041 \text{ g/cm}^3$ z $8,00 \text{ dm}^3$ $3,00 \text{ M NaOH}$ o gęstości $1,117 \text{ g/cm}^3$. Jaki jest stężenie molowe NaOH w otrzymanym roztworze, jeżeli jego gęstość wynosi $1,115 \text{ g/cm}^3$?

Bilans licznosci NaOH :

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot V_3,$$

gdzie:

Rozwiązanie

- c_1 i c_2 - stężenia molowe NaOH w roztworach wyjściowych,
- c_3 - stężenie molowe w roztworze końcowym,
- V_1, V_2 - objętości roztworów wyjściowych,
- V_3 - objętość roztworu końcowego.

V_3 oblicza się, znając masę roztworu po zmieszaniu i jego gęstość:

$$V_3 = \frac{2,00 \text{ dm}^3 \cdot 1,041 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3 + 8,00 \text{ dm}^3 \cdot 1,117 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3}{1,115 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3} = 9,88 \text{ dm}^3.$$

Wstawiając wartość V_3 do równania bilansowego otrzymuje się:

$$2,00 \cdot 1,00 + 8,00 \cdot 3,00 = 9,88 \cdot c_3,$$

$$c_3 = 2,63 \text{ mol/dm}^3.$$

Przykład 4

Zmieszano dwa roztwory alkoholu etylowego: 150 cm³ 96,0-procentowego roztworu C₂H₅OH o gęstości 0,804 g/cm³ i 350 cm³ roztworu alkoholu o gęstości 0,939 g/cm³, w którym $x_{H_2O} = 0,974$. Podać skład roztworu po zmieszaniu w ułamkach molowych.

R o z w i ą z a n i e

Masy cząsteczkowe: C₂H₅OH - 46,07; H₂O - 18,02.

Zadanie można rozwiązać, postępując się bilansami masy lub bilansami licznosci składników. Rozwiązanie przedstawione niżej oparto na bilansach licznosci alkoholu (n_a) i wody (n_w).

$$n_{a1} + n_{a2} = n_{a3},$$

$$n_{w1} + n_{w2} = n_{w3},$$

$$x_a = \frac{n_{a3}}{n_{a3} + n_{w3}}$$

Ponieważ obliczanie poszczególnych członów obu bilansów jest skomplikowane, każdy z nich można obliczyć oddzielnie.

Rozwój 1:

$$n_{a1} = \frac{m_{a1}}{M_a} = \frac{0,960 \cdot 0,150 \text{ dm}^3 \cdot 0,804 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3}{46,07 \text{ g/mol}} = 2,513 \text{ mol}.$$

$$n_{w1} = \frac{m_{w1}}{M_w} = \frac{0,040 \cdot 0,150 \text{ dm}^3 \cdot 0,804 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3}{18,02 \text{ g/mol}} = 0,2677 \text{ mol}.$$

Rozwój 2:

Masa molowa tego roztworu jest równa:

$$x_{a2} \cdot M_a + x_{w2} \cdot M_w = 0,026 \cdot 46,07 \text{ g/mol} + 0,974 \cdot 18,02 \text{ g/mol} = 18,76 \text{ g/mol}$$

Można teraz ułożyć proporcję:

18,76 g roztworu	zawiera 0,026 mola alkoholu
0,350 dm ³ · 0,939 · 10 ³ g/dm ³	zawiera n_{a2} alkoholu

stad:

$$n_{a2} = \frac{0,350 \text{ dm}^3 \cdot 939 \text{ g/dm}^3 \cdot 0,026 \text{ mol}}{18,76} = 0,4554 \text{ mol}.$$

analogicznie:

$$n_{w2} = \frac{0,350 \text{ dm}^3 \cdot 939 \text{ g/dm}^3 \cdot 0,974 \text{ mol}}{18,76} = 17,06 \text{ mol}.$$

Ułamek molowy alkoholu:

$$x_a = \frac{2,513 + 0,455}{2,513 + 0,455 + 0,268 + 17,06} = \frac{2,968}{20,30} = 0,146$$

Przykład 5

Do 250 dm³ 22,0-procentowego kwasu azotowego o gęstości 1,13 g/cm³ dodano 2,00 kg 56,0-procentowego HNO₃ i 2,50 dm³ roztworu tego kwasu o stężeniu 16,0 mol/dm³ i gęstości 1,42 g/cm³. Obliczyć stężenie procentowe kwasu po zmieszaniu.

R o z w i ą z a n i e

Masa cząsteczkowa HNO₃ - 63,02.

Bilans masy HNO₃:

$$250 \text{ dm}^3 \cdot 1,13 \text{ kg/dm}^3 \cdot 0,220 + 2,00 \text{ kg} \cdot 0,560 + 16,0 \text{ mol/dm}^3 \cdot 2,50 \text{ dm}^3 \cdot 63,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 65,79 \text{ kg}.$$

Bilans masy roztworu:

$$250 \cdot 1,13 + 2,00 + 2,50 \cdot 1,42 = 288,1 \text{ kg}.$$

Stężenie procentowe kwasu w roztworze po zmieszaniu:

$$\frac{65,79 \text{ kg} \cdot 100 \%}{288,1 \text{ kg}} = 22,8 \%.$$

Przykład 6

Do 150 g 2,28 M H_2SO_4 o gęstości 1,137 g/cm³ dodano 300 g roztworu tego kwasu o stężeniu molalnym 2,00 mol/kg. Jaki jest stężenie molalne H_2SO_4 w otrzymanym roztworze?

R o z w i ą z a n i e

Masa cząsteczkowa H_2SO_4 - 98,08.

Przy obliczaniu stężenia molalnego roztworu końcowego należy posłużyć się licznoscia H_2SO_4 i bilansem masy wody:

$$n_{k1} + n_{k2} = n_{k3}, \\ m_{w1} + m_{w2} = m_{w3}.$$

Rozwój 1:

$$n_{k1} = V \cdot c = \frac{150 \text{ g}}{1,137 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3} \cdot 2,28 \text{ mol/dm}^3 = 0,3008 \text{ mol}.$$

$$m_{w1} = 150 \text{ g} - 0,3008 \text{ mol} \cdot 98,08 \text{ g/mol} = 120,5 \text{ g}.$$

Rozwój 2:

Chcąc obliczyć n_{k2} , można ułożyć proporcję:

(1000 + 2,00 · 98,08) g	roztworu zawiera	2,00 mole H_2SO_4
300 g	roztworu zawiera	n_{k2} H_2SO_4

$$n_{k2} = \frac{2,00 \cdot 300}{1196} = 0,5016 \text{ mol}.$$

natomiast:

$$m_{w2} = 300 \text{ g} - 0,5016 \text{ mol} \cdot 98,08 \text{ g/mol} = 250,8 \text{ g}.$$

Stężenie molalne roztworu końcowego jest równe:

$$m = \frac{n_{k3}}{m_{w3}} = \frac{(0,3008 + 0,5016) \text{ mol}}{(120,5 + 250,8) \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 2,16 \text{ mol/kg}.$$

3.9. ZADANIA

1. Do butli, w której znajdowała się pewna ilość wody, dodano 10,5 kg 30,0-procentowego kwasu siarkowego oraz 12,0 kg 96,0-procentowego roztworu tego kwasu. Obliczyć masę wody, która znajdowała się w butli, jeżeli po zmieszaniu stężenie kwasu wynosiło 26,0%.
2. Obliczyć masę czystego K_2CO_3 i masę 20,0-procentowego roztworu tej soli, które należy zmieszać, aby otrzymać 0,500 kg 25,0-procentowego K_2CO_3 .
3. Dane są dwa roztwory amoniaku, z których pierwszy zawiera 2,50% NH_3 , a drugi 25,3% NH_3 . Jaka masa każdego z roztworów należy odważyć, aby przygotować 10,0 kg roztworu o stężeniu amoniaku 11,0%?
4. Zmieszano 150 g 1,00-procentowego roztworu Na_2SO_4 oraz 50 g 2,50-procentowego roztworu tej soli, a następnie z otrzymanego roztworu odparowano 15 g wody. Obliczyć stężenie procentowe i molowe siarczanu sodu, jeżeli gęstość otrzymanego roztworu wynosi 1,01 g/cm³.
5. Do 150 cm³ 67,0-procentowego kwasu azotowego o gęstości 1,41 g/cm³ dodano 500 cm³ 17,1-procentowego roztworu tego kwasu o gęstości 1,10 g/cm³. Otrzymano roztwór o gęstości 1,18 g/cm³. Obliczyć stężenie procentowe HNO_3 w tym roztworze. Jaka jest objętość końcowego roztworu?
6. Zmieszano 2,00 dm³ 95,6-procentowego roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,84 g/cm³ z 400 cm³ wody, otrzymując roztwór o gęstości 1,79 g/cm³. Obliczyć stężenie procentowe i molowe kwasu.
7. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć 25,0 cm³ 20,4-procentowego roztworu kwasu solnego o gęstości 1,10 g/cm³, aby otrzymać 6,43-procentowy roztwór o gęstości 1,03 g/cm³?
8. 500 cm³ 20,0-procentowego roztworu CdSO_4 o gęstości 1,224 g/cm³ rozcieńczono do objętości 2,00 dm³, otrzymując roztwór o gęstości 1,050 g/cm³. Obliczyć stężenie procentowe CdSO_4 w tym roztworze.
9. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać 5,00-procentowy roztwór chlorku żelazowego o gęstości 1,043 g/cm³ z 20,0-procentowym roztworem FeCl_3 o gęstości 1,185 g/cm³, aby otrzymać roztwór 10,0-procentowy?
10. Zmieszano 200 g roztworu KNO_3 o ułamku molowym soli 0,10 i 150 g wody. Obliczyć stężenie molowe i procentowe KNO_3 w tym roztworze, jeżeli jego gęstość wynosi 1,06 g/cm³.

11. Do 150 cm³ roztworu o gęstości 0,980 g/cm³, zawierającego wodę, metanol oraz etanol - posiadającego skład: $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,020$, $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,025$, dodano 250 cm³ alkoholu etylowego o gęstości 0,8079 g/cm³, zawierającego 4,00% wody. Jaki jest skład końcowego roztworu w procentach wagowych?

12. Jaki jest ułamek molowy wody w roztworze powstałym przez zmieszanie 250 cm³ 0,200 M FeCl₃ z 150 cm³ roztworu tej soli, w którym $x_{\text{FeCl}_3} = 0,010$? Gęstości roztworów przyjąć za równe 1,00 g/cm³.

13. Do butli zawierającej 10,0 dm³ wody dodano 1,00 dm³ roztworu wodorotlenku sodu, w którym ułamek molowy wody wynosi 0,9950 i 2,00 dm³ roztworu NaOH, w którym $x_{\text{NaOH}} = 0,0020$. Jaki jest ułamek molowy NaOH w otrzymanym roztworze (gęstości roztworów przyjąć za równe 1,00 g/cm³)?

14. Zmieszano 1,00 kg roztworu HNO₃ o ułamku molowym kwasu 0,100 z 250 cm³ roztworu HNO₃ o gęstości 1,30 g/cm³, w którym ułamek molowy wody wynosi 0,79. Obliczyć ułamek molowy wody w otrzymanym roztworze.

15. W butli gazowej o pojemności 500 cm³ znajduje się mieszanina NO, NO₂ i O₂ o następującym składzie, wyrażonym w ułamkach molowych: NO - 0,10, NO₂ - 0,20 i O₂ - 0,70. W drugiej butli o pojemności 200 cm³ znajduje się tlen. Jaki będzie skład mieszaniny w ułamkach molowych po połączeniu obu butli, jeżeli ciśnienie i temperatura gazów w obu butlach były takie same?

16. Zmieszano 250 cm³ mieszaniny gazowej, zawierającej CO, CO₂ i CH₄ o następującym składzie, wyrażonym w ułamkach molowych: $x_{\text{CO}_2} = 0,10$, $x_{\text{CO}} = 0,20$, z 500 cm³ mieszaniny gazowej złożonej z CO₂ i CH₄, w której ułamek molowy dwutlenku węgla wynosi 0,30. Podać skład mieszaniny w ułamkach molowych, jeżeli ciśnienie i temperatura w obu naczyniach były takie same.

17. W jakim stosunku objęściowym należy zmieszać 0,050 M FeSO₄ o gęstości 1,01 g/cm³ z 10,0-procentowym roztworem tej soli o gęstości 1,10 g/cm³, aby przygotować roztwór 2,00-procentowy?

18. Zmieszano 800 cm³ 3,00 M KOH o gęstości 1,14 g/cm³ z 200 cm³ 12,0-procentowego roztworu tej zasady o gęstości 1,11 g/cm³. Obliczyć stężenie procentowe KOH w otrzymanym roztworze.

19. Do 150 cm³ 0,500 M Mg(NO₃)₂ o gęstości 1,050 g/cm³ dodano 350 cm³ 20,0-procentowego roztworu tej soli o gęstości 1,163 g/cm³ otrzymując roztwór o gęstości 1,136 g/cm³.

Jakie jest stężenie procentowe Mg(NO₃)₂ oraz objętość roztworu?

20. Zmieszano równe objętości 0,100 M KCl, 0,200 M K₂SO₄ i 0,250 M Na₂SO₄. Obliczyć stężenia molowe poszczególnych jonów znajdujących się w końcowym roztworze.

21. Do 1,00 dm³ 0,10 M NaCl dodano 1,00 cm³ 0,100 M H₂SO₄, jakie jest p_{Cl} tego roztworu?

22. Zmieszano 75 cm³ roztworu HCl o $p_{\text{H}} \approx 1,50$ i 125 cm³ roztworu H₂SO₄, w którym $p_{\text{SO}_4} = 2,70$. Obliczyć p_{H} w tym roztworze. Jaka jest liczność jonów wodorowych w tym roztworze?

23. Obliczyć objętość wody, którą należy dodać do 100 cm³ roztworu NaOH o $p_{\text{OH}} = 2,50$, aby p_{OH} zwiększyło się do 3,00.

24. Zmieszano 25 cm³ 0,010 M HCl, 40 cm³ 0,025 M H₂SO₄ i 150 cm³ wody. Obliczyć p_{H} tego roztworu. Jaka jest liczność jonów wodorowych w tym roztworze?

25. Do 150 cm³ 0,20 M MgCl₂ dodano 90 cm³ 0,10 M K₂SO₄, 160 cm³ 0,15 M NaCl i 100 cm³ 0,20 M (NH₄)₂SO₄. Obliczyć stężenie molowe jonów znajdujących się w tym roztworze.

26. Zmieszano 100 cm³ 0,020 M Na₂SO₄ z 200 cm³ roztworu K₂SO₄, otrzymując roztwór, w którym p_{SO_4} wynosi 1,80. Obliczyć p_{SO_4} w dodanym roztworze K₂SO₄.

27. Zmieszano roztwory NaOH i NaCl w takim stosunku objęściowym, że w otrzymanym roztworze $p_{\text{Cl}} = 1,7$ i $p_{\text{Na}} = 1,15$. Obliczyć p_{OH} tego roztworu.

28. Zmieszano 250 cm³ roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,100 mol/dm³ z 150 cm³ 0,150 M CH₃COOH. Obliczyć stężenie molowe CH₃COOH w roztworze po zmieszaniu.

29. Do 20 cm³ 0,200 M CuSO₄ dodano 180 cm³ wody. Jakie jest stężenie molowe CuSO₄ w otrzymanym roztworze?

30. Jaka objętość 0,100 M CoCl₂ należy zmieszać z 250 cm³ 0,250 M CoCl₂, aby otrzymać roztwór, w którym stężenie chlorku kobaltu będzie wynosiło 0,200 mol/dm³?

31. Do 204 cm³ 1,50 M HNO₃ o gęstości 1,04 g/cm³ dodano pewną objętość 16,0 M HNO₃ o gęstości 1,42 g/cm³, otrzymując roztwór o stężeniu 4,29 mol/dm³ i gęstości 1,10 g/cm³. Obliczyć objętość dodanego kwasu.

32. Do 200 cm³ roztworu H₂SO₄ o pch = 2,30 dodano 50 cm³ roztworu H₂SO₄ o pchSO₄ = 2,00. Obliczyć pch końcowego roztworu.

33. Do 100 cm³ 1,00 M H₂SO₄ o gęstości 1,06 g/cm³ dodano 55,0 g roztworu kwasu siarkowego o gęstości 1,24 g/cm³, otrzymując roztwór o stężeniu 2,00 mol/dm³ i gęstości 1,12 g/cm³. Obliczyć stężenie molowe dodanego kwasu.

34. Zmieszano 100 cm³ roztworu KCl, w którym pchCl = 1,4, z 200 cm³ roztworu KBr zawierającego 80 mg jonów Br⁻. Jakiej jest pch w otrzymanym roztworze?

35. Do 200 cm³ 0,10-procentowego roztworu KBr dodano 50 cm³ roztworu o pchBr = 3,00. Jakiej jest stężenie molowe jonów Br⁻ w otrzymanym roztworze?

36. W kolbie miarowej o pojemności 250 cm³ znajduje się roztwór chloropirytanu potasu o stężeniu 0,25 mol/dm³. Z kolby pobrano 25 cm³ tego roztworu, następnie do kolby wprowadzono 1,20 g stałego K₂PtCl₆ i dopełniono roztwór wodą do kreski. Obliczyć stężenie molowe K₂PtCl₆ w tym roztworze.

37. Zmieszano 100 g 1,50-procentowego roztworu KOH z 20 cm³ 0,24 M NaOH i dodano wody do objętości 300 cm³. Obliczyć stężenie molowe jonów OH⁻.

38. Do 250 cm³ roztworu H₂SO₄ o pch = 2,50 dodano 300 cm³ 0,100-procentowego roztworu K₂SO₄ i 550 cm³ 0,100 M KNO₃. Jakiej są stężenia molowe jonów znajdujących się w roztworze?

39. Zmieszano trzy roztwory chlorku potasu: 100 cm³ 3,04 M KCl o gęstości 1,133 g/cm³, 200 g 12,0-procentowego roztworu oraz 150 cm³ roztworu o ułamku molowym soli 0,041 i gęstości 1,097 g/cm³. Jakiej jest stężenie molowe KCl, jeżeli gęstość roztworu po zmieszaniu wynosi 1,100 g/cm³?

40. Jaka jest liczność siarczanu miedzi w roztworze otrzymanym przez zmieszanie 2,00 dm³ 12,0-procentowego roztworu CuSO₄ o gęstości 1,131 g/cm³ i 3,00 dm³ roztworu CuSO₄ o ułamku molowym wody 0,994 i gęstości 1,043 g/cm³?

41. Jaka objętość 23,12-procentowego roztworu KOH o gęstości 1,22 g/cm³ należy dodać do 1000 cm³ 0,984 M KOH o gęstości 1,045 g/cm³, aby otrzymać roztwór o stężeniu 1,50 mol/dm³, którego gęstość wynosi 1,070 g/cm³?

42. Do 110 cm³ 0,35-procentowego roztworu chlorku wapnia dodano 120 cm³ roztworu tej soli o ułamku molowym soli 5,0 · 10⁻³ i 112 cm³ wody. Obliczyć stężenie molowe jonów Cl⁻

obecnych w roztworze (gęstości roztworów przyjąć jako równe 1,00 g/cm³).

43. Dany jest 49,0-procentowy roztwór H₂SO₄ o gęstości 1,25 g/cm³. Obliczyć: a) objętości wody i powyższego roztworu kwasu, które należy zmieszać, aby otrzymać 2,50 dm³ 0,100 M H₂SO₄; b) stężenie molowe kwasu siarkowego, jeżeli 200 cm³ wyjściowego kwasu rozcieńczy się do objętości 5,00 dm³.

44. Dany jest roztwór kwasu azotowego o gęstości 1,18 g/cm³, w którym ułamek molowy kwasu wynosi 0,110. Obliczyć objętość, do jakiej należy rozcieńczyć 10,0 cm³ tego roztworu, aby otrzymać roztwór o stężeniu kwasu równym 2,00 mol/dm³.

45. Do 100 cm³ roztworu kwasu solnego, zawierającego 10,0 mg jonów H⁺, dodano 200 cm³ roztworu tego kwasu o pch = 3,70 i 200 cm³ wody. Obliczyć pch otrzymanego roztworu.

46. Jakiej jest stężenie procentowe roztworu siarczanu potasu powstałego przez zmieszanie 100 g roztworu K₂SO₄ o ułamku molowym soli 0,0050 i 250 g roztworu tej soli o ułamku molowym wody 0,990?

47. Jakiej jest stężenie molowe jonów wodorowych w roztworze powstałym ze zmieszania 1,00 dm³ roztworu kwasu solnego o ułamku molowym kwasu 0,022 i gęstości 1,02 g/cm³ i 250 cm³ 2,00 M HCl o gęstości 1,03 g/cm³? Gęstość otrzymanego roztworu wynosi 1,02 g/cm³.

48. Ile razy należy rozcieńczyć 35,0-procentowy roztwór kwasu solnego o gęstości 1,18 g/cm³, aby otrzymać roztwór o stężeniu 2,00 mol/dm³?

49. Do 350 g roztworu chlorku potasu o stężeniu molalnym 0,450 mol/kg dodano 650 g wody. Obliczyć stężenie molalne KCl w otrzymanym roztworze.

50. Zmieszano 250 g roztworu siarczanu sodu o stężeniu molalnym 0,225 mol/kg z 500 cm³ roztworu tej soli o stężeniu 0,175 mol/dm³ i gęstości 1,021 g/cm³. Jakiej jest stężenie molowe Na₂SO₄ w roztworze po zmieszaniu, jeżeli gęstość otrzymanego roztworu wynosi 1,025 g/cm³?

51. Jaka objętość roztworu Co(NO₃)₂ o stężeniu molalnym 0,100 mol/kg i gęstości 1,014 g/cm³ należy zmieszać z 250 g roztworu tej soli o stężeniu molalnym 0,200 mol/kg, aby otrzymać roztwór, w którym stężenie molalne azotanu kobaltu wynosić będzie 0,150 mol/kg?

52. Zmieszano 1,50 kg roztworu kwasu solnego o stężeniu molalnym 0,450 mol/kg z 3,50 kg roztworu tego kwasu o ułamku molowym wody 0,980. Jakiej jest stężenie molalne kwasu w tym roztworze?

53. Jakiej było stężenie molalne roztworu CuSO₄, jeżeli po dodaniu do 0,500 kg tego roztworu 0,150 kg 15,0-procentowego roztworu tej soli, otrzymano roztwór o stężeniu molalnym 1,00 mol/kg?

PRAWA GAZOWE**4.1. RÓWNANIE STANU GAZU**

Substancję w stanie gazowym opisuje się za pomocą następujących parametrów:

ciśnienia wywieranego przez gaz na ścianki naczynia (p),

objętości gazu (V),

temperatury bezwzględnej gazu (T) oraz

liczności substancji gazowej (n) (lub masy gazu (m) i masy molowej (M)). Te cztery parametry (p , V , T , n) określają stan gazu.

Warunki, w których ciśnienie gazu jest równe 101 325 Pa, zaś jego temperatura wynosi 273,15 K, noszą nazwę warunków normalnych.

Dla gazu rzeczywistego związek między parametrami p , V , T , n jest skomplikowaną funkcją, której dokładną postać nie jest znana. Stosując różnego rodzaju założenia upraszczające, wprowadzono kilka przybliżonych związków między parametrami p , V , T , n . Najczęściej stosuje się wzór podany przez van der Waalsa:

$$\left[p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right] (V - b \cdot n) = n \cdot R \cdot T, \quad (4.1)$$

gdzie:

R - uniwersalna stała gazowa wynosząca 8,3143 J/(mol·K),

a i b - stałe charakterystyczne dla 1 mola danego gazu.

Poprawka a [N·m⁴/mol²] wynika z działania sił międzycząsteczkowych, przy czym

wyrażenie $a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2$ nosi nazwę ciśnienia wewnętrzznego gazu. Poprawka b [m³/mol] jest związana z objętością własną cząsteczek gazu.

Dla niezbyt wysokich ciśnień (do 1 - 2 MPa) i w temperaturach wyższych od temperatury wrzenia substancji $p \gg a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2$ i $V \gg b \cdot n$. Równanie (4.1) przybiera wtedy postać:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T. \quad (4.2)$$

Jest to równanie stanu gazu doskonałego zwane równaniem Clapeyrona.

W warunkach normalnych jeden mol gazu doskonałego zajmuje objętość 22,41 dm³.

Uwzględniając związek liczności substancji z masą i masą molową ($n = \frac{m}{M}$) otrzymuje się po podstawieniu do równania (4.2) zależność:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T. \quad (4.3)$$

Rozpatrując dwa (lub więcej) stany gazu, szukany parametr (parametry) znajduje się, rozwiązując układ dwóch lub więcej równań Clapeyrona. W przypadku, gdy ta sama liczność substancji ($n = \text{const}$) znajduje się w kilku różnych stanach o różnych parametrach p , V , T , między tymi stanami zachodzi zależność:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{p_3 \cdot V_3}{T_3} = \dots = \text{const}. \quad (4.4)$$

Jeżeli ponadto jeden z parametrów p , V , T jest wielkością stałą, wówczas:

gdy $T = \text{const}$, przemiana jest izotermiczna:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = p_3 \cdot V_3 = \text{const}, \quad (4.5)$$

gdy $p = \text{const}$, przemiana jest izobaryczna:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} = \dots = \text{const}, \quad (4.6)$$

gdy $V = \text{const}$, przemiana jest izochoryczna:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_3}{T_3} = \dots = \text{const}. \quad (4.7)$$

Przy opisie stanu gazu można posługiwać się takimi wielkościami jak stężenie molowe (c) i gęstość bezwzględna (d) lub względna (D).

Dzieląc obie strony równania (4.2) przez objętość V oraz uwzględniając wyrażenia na stężenie molowe, $c = \frac{n}{V}$, otrzymuje się po przekształceniu:

$$c = \frac{p}{R \cdot T}. \quad (4.8)$$

Analogicznie, dzieląc obie strony równania (4.3) przez V i podstawiając $\frac{m}{V} = d$, otrzymuje się po przekształceniu:

$$d = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}. \quad (4.9)$$

Stosunek bezwzględnych gęstości gazów (d_1 , d_2) nosi nazwę gęstości względnej (D):

$$D = \frac{d_1}{d_2} \quad (4.10)$$

Zwykle porównuje się gęstości gazów znajdujących się w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. W takim przypadku dzieląc równania (4.9), zapisane dla gazu 1 i gazu 2, stronami przez siebie otrzymuje się zależność:

$$D = \frac{M_1}{M_2} \quad (4.11)$$

4.2. MIESZANINY GAZOWE

Równania (4.2) - (4.11) są słuszne zarówno dla pojedynczych substancji gazowych, jak również dla mieszanin gazowych. W tym ostatnim przypadku wielkości p , V , T , n , m , M odnoszą się do mieszaniny gazowej.

Liczność mieszaniny (n) równa się sumie licznosci poszczególnych składników (n_i):

$$n = \sum n_i \quad (4.12)$$

Masa mieszaniny gazowej (m) równa się sumie mas wszystkich składników mieszaniny (m_i):

$$m = \sum m_i \quad (4.13)$$

Objętość mieszaniny gazowej (V) jest sumą objętości każdego ze składników mieszaniny (V_i). Każdy ze składników mieszaniny zajmuje całą pojemność naczynia. Dla każdego składnika:

$$V = V_i \quad (4.14)$$

Cisnienie mieszaniny gazowej (p) jest równe sumie ciśnień cząstkowych (parcjalnych) składników mieszaniny (p_i) (prawo Daltona):

$$p = \sum p_i \quad (4.15)$$

Cisnienie cząstkowe (parcjalne) gazu można zdefiniować, wychodząc z równania:

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T, \quad (4.16)$$

lub z zależności:

$$p_i = x_i \cdot p, \quad (4.17)$$

gdzie: x_i oznacza ułamek molowy i-tego składnika mieszaniny. Zależność (4.17) jest w przypadku gazu rzeczywistego spełniona z lepszym przybliżeniem, aniżeli prawo Clapeyrona.

Masa molowa mieszaniny gazowej jest równa:

$$M = \sum x_i \cdot M_i, \quad (4.18)$$

gdzie: M_i oznacza masę molową i-tego składnika mieszaniny.

4.3. PRZYKŁADY

Przykład 1

Obliczyć, jaką objętość pod ciśnieniem 500 kPa w temperaturze 362 K zajmuje 8,22 mola gazu idealnego.

R o z w i ą z a n i e

Nieznany parametr gazu V można wyliczyć z równania Clapeyrona (I) lub na podstawie objętości molowej gazu w warunkach normalnych (II).

I. Przekształcając równanie Clapeyrona, otrzymuje się:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{8,22 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 362 \text{ K}}{5,00 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2} = 49,5 \text{ dm}^3.$$

II. W warunkach normalnych 8,22 mola gazu zajmuje objętość:

$$V_0 = 8,22 \text{ mol} \cdot 22,41 \text{ dm}^3/\text{mol} = 184,2 \text{ dm}^3.$$

Objętość gazu w warunkach normalnych (V_0) przelicza się na objętość w warunkach zadania z zależności:

$$\frac{V \cdot p}{T} = \frac{V_0 \cdot p_0}{T_0},$$

stad:

$$V = V_0 \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} = 184,2 \text{ dm}^3 \cdot \frac{101,3 \text{ kPa}}{500 \text{ kPa}} \cdot \frac{362 \text{ K}}{273,2 \text{ K}} = 49,4 \text{ dm}^3.$$

Przykład 2

Pewną ilość gazu znajdującą się w naczyniu z tłem ogrzano do temperatury dwukrotnie wyższej od początkowej, przy czym ciśnienie w naczyniu wzrosło 1,33 razy. Obliczyć zmianę objętości, jeżeli obecnie objętość gazu wynosi 22,7 dm³.

Rozwiązanie

Zmiana objętości gazu $\Delta V = V_2 - V_1$. Nieznana jest wielkość V_1 , lecz ze względu na stałość n można zastosować wzór:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}.$$

Po przekształceniu otrzymuje się:

$$V_1 = \frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2} \cdot V_2 = 1,33 \cdot \frac{1}{2} \cdot 22,7 \text{ dm}^3 = 15,1 \text{ dm}^3$$

Stąd:

$$\Delta V = 22,7 \text{ dm}^3 - 15,1 \text{ dm}^3 = 7,6 \text{ dm}^3.$$

Przykład 3

Gęstość mieszaniny gazowej względem azotu równa jest 1,385. Obliczyć gęstość bezwzględną tej mieszaniny w temperaturze 323 K pod ciśnieniem 953 kPa.

Rozwiązanie

Rozwiązując zadanie można posłużyć się równaniem (4.9):

$$d = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}.$$

gdzie nieznaną wielkością (obok d) jest masa molowa mieszaniny (M), którą można wyznaczyć z równania:

$$D = \frac{M}{M_{N_2}}.$$

Po przekształceniu otrzymuje się:

$$M = D \cdot M_{N_2}.$$

Stąd po podstawieniu do wzoru na d :

$$d = \frac{p \cdot D \cdot M_{N_2}}{R \cdot T} = \frac{9,53 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 1,385 \cdot 2,801 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol}}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 262 \text{ K}} = 13,76 \text{ kg/m}^3,$$

$$d = 13,8 \text{ kg/m}^3.$$

Przykład 4

Mieszanina złożona z etanu C_2H_6 i chloroetanu C_2H_5Cl zawiera 41,0% wagowych etanu, którego ciśnienie cząstkowe wynosi 109 kPa. Obliczyć ciśnienie cząstkowe chloroetanu.

Rozwiązanie

Ciśnienia cząstkowe są równe:

$$p_1 = x_1 \cdot p,$$

$$p_2 = x_2 \cdot p.$$

Dzieląc stronami te dwa równania i przekształcając, otrzymuje się:

$$p_2 = \frac{x_2}{x_1} \cdot p_1.$$

Ułamki molowe x_1 i x_2 wyznacza się ze stężenia procentowego. Jeżeli przyjmuje się masę mieszaniny na przykład 100,0 g, wówczas masa etanu $m_1 = 41,0 \text{ g}$, zaś masa chloroetanu $m_2 = 59,0 \text{ g}$.

$$\text{Liczność etanu: } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{41,0 \text{ g}}{30,07 \text{ g/mol}} = 1,363 \text{ mol}.$$

$$\text{Liczność chloroetanu: } n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{59,0 \text{ g}}{64,51 \text{ g/mol}} = 0,9146 \text{ mol}$$

Stąd:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1,363}{1,363 + 0,9146} = 0,5984.$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0,4016.$$

Podstawiając te wartości do wzoru na p_2 , otrzymuje się:

$$p_2 = \frac{0,4016}{0,5984} \cdot 109 \text{ kPa} = 73,1 \text{ kPa}.$$

Przykład 5

Mieszanina gazowa składa się z azotu, tlenu i argonu. Ciśnienia cząstkowe tych gazów wynoszą odpowiednio: 1,36 MPa, 342 kPa i 44 kPa. Obliczyć gęstość mieszaniny w 300 K.

Rozwiązanie

Gęstość mieszaniny gazowej można wyznaczyć z równania (4.9):

$$d = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}.$$

Obok szukanej wielkości d w tym równaniu nieznane są ponadto wielkości p i M . Ciśnienie mieszaniny (p) jest równe:

$$p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{Ar} = 1360 + 342 + 44 = 1746 \text{ kPa}$$

Masa molowa mieszaniny (M) jest równa:

$$M = x_{N_2} \cdot M_{N_2} + x_{O_2} \cdot M_{O_2} + x_{Ar} \cdot M_{Ar}$$

Ułamki molowe składników mieszaniny wynoszą:

$$x_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{p} = \frac{1360}{1746} = 0,7789,$$

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p} = \frac{342}{1746} = 0,1959,$$

$$x_{Ar} = \frac{p_{Ar}}{p} = \frac{44}{1746} = 0,0252.$$

Stąd:

$$M = 0,7789 \cdot 28,01 + 0,1959 \cdot 32,00 + 0,0252 \cdot 39,95 = 29,09 \text{ g/mol},$$

$$d = \frac{1,746 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 \cdot 2,909 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol}}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 300 \text{ K}} = 20,4 \text{ kg/m}^3.$$

Przykład 6

W zbiorniku o objętości $80,6 \text{ m}^3$ znajduje się 230 kg azotu oraz pewna ilość tlenu. Ciśnienie całkowite mieszaniny równe jest 503 kPa , zaś temperatura 305 K . Obliczyć ułamek molowy tlenu w mieszaninie.

Rozwiązanie

Ułamek molowy tlenu (x_1) równy jest:

$$x_1 = \frac{n_1}{n}.$$

Liczność mieszaniny gazowej (n) można obliczyć z równania Clapeyrona:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{5,03 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 80,6 \text{ m}^3}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 305 \text{ K}} = 15,99 \text{ kmol},$$

zaś licznosc tlenu (n_1) z równania:

$$n_1 = n - n_2$$

przy czym wartość n_2 równa jest:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{230 \text{ kg}}{2,801 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol}} = 8,21 \text{ kmol}.$$

Stąd:

$$n_1 = (15,99 - 8,21) \text{ kmol} = 7,78 \text{ kmol},$$

$$x_1 = \frac{7,78 \text{ kmol}}{15,99 \text{ kmol}} = 0,487.$$

Przykład 7

W naczyniu zamkniętym tłokiem, pod ciśnieniem 969 kPa znajduje się argon, którego stężenie molowe równe jest $0,419 \text{ mol/dm}^3$. Po zmniejszeniu objętości naczynia i ogrzaniu gazu o 32 K ciśnienie w naczyniu wzrosło do $1,53 \text{ MPa}$. Obliczyć gęstość argonu po zmianie stanu gazu.

Rozwiązanie

Ponieważ gaz występuje w dwóch różnych stanach, rozwiązując zadanie należy zastosować dwa równania Clapeyrona.

Dla drugiego stanu gazu:

$$d_2 = \frac{p_2 \cdot M}{R \cdot T_2}.$$

Nieznaną, obok szukanej wartości d_2 , jest w tym wyrażeniu temperatura T_2 :

$$T_2 = T_1 + \Delta T = T_1 + 32 \text{ K}.$$

Temperatura T_1 jest również nieznaną i należy ją wyznaczyć z równania (4,8) dla stanu 1:

$$c_1 = \frac{p_1}{R \cdot T_1}.$$

Stąd:

$$T_1 = \frac{p_1}{c_1 \cdot R} = \frac{9,69 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{419 \text{ mol/m}^3 \cdot 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}} = 278,2 \text{ K}.$$

Po podstawieniu do równania na T_2 otrzymuje się:

$$T_2 = 278,2 \text{ K} + 32 \text{ K} = 310,2 \text{ K}.$$

Stąd:

$$d_2 = \frac{1,53 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 \cdot 3,995 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol}}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 310,2 \text{ K}} = 23,7 \text{ kg/m}^3.$$

Przykład 8

Zmieszano jednakowe objętości azotu, metanu i tlenu odmierzone w warunkach: $N_2 - p_1 = 100 \text{ kPa}$, $T_1 = 700 \text{ K}$; $CH_4 - p_2 = 273 \text{ kPa}$, $T_2 = 400 \text{ K}$; $O_2 - p_3 = 512 \text{ kPa}$, $T_3 = 650 \text{ K}$.

Obliczyć ciśnienie cząstkowe gazów w temperaturze 300 K, jeśli ciśnienie całkowite wynosi 400 kPa.

R o z w i ą z a n i e

Ciśnienie całkowite mieszaniny gazów oznaczono przez p' . Ciśnienia cząstkowe gazów są wówczas równe:

$$p'_1 = x_1 \cdot p', \quad p'_2 = x_2 \cdot p', \quad p'_3 = x_3 \cdot p'.$$

Nieznane wartości ułamków molowych oblicza się z równań:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3},$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3},$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

przy czym n_1, n_2, n_3 są równe:

$$n_1 = \frac{p_1 \cdot V}{R \cdot T_1}, \quad n_2 = \frac{p_2 \cdot V}{R \cdot T_2}, \quad n_3 = \frac{p_3 \cdot V}{R \cdot T_3}.$$

Stąd dla x_1 otrzymuje się:

$$x_1 = \frac{\frac{p_1 \cdot V}{R \cdot T_1}}{\frac{p_1 \cdot V}{R \cdot T_1} + \frac{p_2 \cdot V}{R \cdot T_2} + \frac{p_3 \cdot V}{R \cdot T_3}} = \frac{\frac{p_1}{T_1}}{\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} + \frac{p_3}{T_3}} =$$

$$= \frac{\frac{100 \text{ kPa}}{700 \text{ K}}}{\frac{100}{700} + \frac{273}{400} + \frac{512}{650}} \frac{\text{kPa}}{\text{K}} = 0,08856.$$

Postępując analogicznie oblicza się:

$$x_2 = 0,4231,$$

$$x_3 = 0,4883.$$

Uwzględniając wartości x_1, x_2, x_3 , otrzymuje się:

$$p'_1 = 0,08859 \cdot 400 \text{ kPa} = 35,4 \text{ kPa},$$

$$p'_2 = 0,4231 \cdot 400 \text{ kPa} = 169 \text{ kPa},$$

$$p'_3 = 0,4883 \cdot 400 \text{ kPa} = 195 \text{ kPa}.$$

U w a g a. Informacja o temperaturze mieszaniny gazowej po zmieszaniu nie jest potrzebna do rozwiązania tego zadania.

Przykład 9

W dwóch zamkniętych naczyniach o jednakowej masie i objętości znajdują się argon i tlen. W temperaturze 285 K ciśnienie gazu w zbiorniku z argonem równe jest 180 kPa. Ciśnienie gazu w zbiorniku z tlenem w temperaturze 295 K wynosi 490 kPa. Masa naczynia wypełnionego tlenem jest większa od masy naczynia wypełnionego argonem o 16,8 g. Obliczyć masy obu gazów i objętość naczynia.

R o z w i ą z a n i e

Jeżeli oznaczy się masę pustego zbiornika przez m , masy zbiorników z argonem (m_1) i tlenem (m_2) będą równe:

$$m_1 = m + m_{Ar},$$

$$m_2 = m + m_{O_2}.$$

Stąd różnica mas obu zbiorników wypełnionych gazami jest równa:

$$\Delta m = m_2 - m_1 = m_{O_2} - m_{Ar}.$$

Objętości tlenu i argonu są równe sobie i równe objętości naczynia V . Masy tlenu i argonu można wyznaczyć z równania stanu gazu:

$$m_{O_2} = \frac{p_{O_2} \cdot V \cdot M_{O_2}}{R \cdot T_{O_2}},$$

$$m_{Ar} = \frac{p_{Ar} \cdot V \cdot M_{Ar}}{R \cdot T_{Ar}}.$$

Uwzględniając wyrażenia na masy gazów otrzymuje się zależność na Δm :

$$\Delta m = \frac{V}{R} \cdot \frac{p_{O_2} \cdot M_{O_2}}{T_{O_2}} - \frac{V}{R} \cdot \frac{p_{Ar} \cdot M_{Ar}}{T_{Ar}}.$$

Stąd po przekształceniu:

$$V = \frac{\Delta m \cdot R}{\frac{P_{O_2} \cdot M_{O_2}}{T_{O_2}} - \frac{P_{Ar} \cdot M_{Ar}}{T_{Ar}}} = \frac{16,8 \text{ g} \cdot 8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}}{\frac{4,90 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 \cdot 32,00 \text{ g/mol}}{295 \text{ K}} - \frac{1,80 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 39,95 \text{ g/mol}}{285 \text{ K}}} = 5,00 \text{ dm}^3$$

Uwzględniając wyliczoną wartość V , otrzymujemy się:

$$m_{O_2} = \frac{4,90 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 32,00 \text{ g/mol}}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 295 \text{ K}} = 32,0 \text{ g}$$

i analogicznie: $m_{Ar} = 15,2 \text{ g}$.

Przykład 10

250 m³ HBr o temperaturze 291 K rozpuszczono w wodzie i otrzymano 8,25 m³ roztworu o stężeniu 0,450 mol/dm³. Obliczyć, pod jakim ciśnieniem odmierzone bromowodor.

R o z w i ą z a n i e

Ciśnienie, pod jakim odmierzone bromowodor, można obliczyć z równania gazu doskonałego:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Stąd:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Obok szukanej wielkości P nieznana jest również liczność gazu n .

Liczność bromowodoru wyznacza się ze związku między objętością roztworu V_r i stężeniem molowym:

$$n = V_r \cdot c = 8,25 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot 0,450 \text{ mol/dm}^3 = 3,713 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Uwzględniając wyznaczoną wartość n otrzymujemy się:

$$P = \frac{3,713 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 291 \text{ K}}{250 \text{ m}^3} = 35,9 \text{ kPa}$$

4.4. ZADANIA

- 0,1253 kg powietrza pod ciśnieniem 1,24 MPa zajmuje objętość 20,7 dm³ w temperaturze 710 K. Obliczyć masę molową tego gazu.

- Pod ciśnieniem 200 kPa 53,7 g azotu zajmuje objętość 35,5 dm³. Obliczyć ciśnienie wywierane w tej samej temperaturze przez 53,7 g argonu, jeśli zajmuje on objętość 5,95 dm³.

- 0,537 mola wodoru zajmowało w temperaturze 315 K objętość 2,53 dm³. Obliczyć, o ile wzrosła temperatura gazu, jeżeli w stałej objętości ciśnienie wzrosło o 100 kPa.

- Masa naczynia o pojemności 1,25 dm³ napełnionego tlenem wynosi 109,70 g. Obliczyć temperaturę tlenu, jeżeli wywiera on ciśnienie 157 kPa. W tych samych warunkach ciśnienia i temperatury naczynie to wypełnione chlorem waży 112,90 g.

- W temperaturze 524 K 67,8 g tlenu wywiera ciśnienie 415 kPa. Obliczyć stężenie molowe i gęstość tlenu w tych warunkach.

- W temperaturze 450 K znajdujący się w butli A etylen wywiera ciśnienie równe 450 kPa. W butli B znajduje się pod tym samym ciśnieniem tlen, którego gęstość jest o 25,0% większa od gęstości etylenu. Obliczyć gęstość tlenu i jego temperaturę.

- Stężenie molowe tlenu w temperaturze 295 K jest równe 5,13 mol/m³. Obliczyć ciśnienie gazu i jego gęstość.

- Ciśnienie dwutlenku węgla w temperaturze 305 K równe jest 853 kPa. Obliczyć gęstość CO₂ względem gazu, którego gęstość bezwzględna w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury równa jest 2,95 kg/m³.

- Jaka jest gęstość argonu, jeżeli w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury gęstość tlenu jest równa 7,25 kg/m³?

- Gas o temperaturze 400 K znajdujący się pod ciśnieniem początkowym 2,00 MPa rozprężono izotermicznie tak, że ciśnienie zmniejszyło się do 25,0% początkowej wartości. Obliczyć początkową objętość gazu, jeżeli po rozprężeniu objętość gazu wynosi 7,55 dm³.

- W naczyniu o objętości 25,1 dm³ pod ciśnieniem 1,55 kPa w temperaturze 300 K znajdował się argon, który następnie sprężono izotermicznie do objętości 10,5 dm³. Obliczyć temperaturę, do jakiej należałoby podgrzać izochorycznie gaz w naczyniu, aby uzyskać to samo ciśnienie.

- Przy izotermicznym sprężaniu gazu o 125 kPa objętość gazu zmniejszyła się o 2,57 raza. Obliczyć początkowe i końcowe ciśnienie gazu.

- W naczyniu zamkniętym tłokiem znajduje się wodor. Przy ogrzaniu gazu o 69 K jego objętość rosła o 1,38 dm³. Przy wzroście początkowej temperatury o 99 K objętość zwiększa się do 6,98 dm³. Oba procesy są izobaryczne. Obliczyć temperaturę i objętość początkową gazu.

14. Znajdujący się w warunkach normalnych gaz ogrzano do temperatury 500 K, przy czym jego objętość wzrosła dwukrotnie. Obliczyć ciśnienie gazu.
15. Mieszanka gazowa składa się z 25,7% (obj.) HCl, 42,1% (obj.) HBr i resztę stanowi HI. Ciśnienie cząstkowe HCl jest równe 54,2 kPa. Obliczyć ciśnienie całkowite i ciśnienia cząstkowe pozostałych składników mieszanki.
16. Mieszanka gazów składa się z azotu, wodoru i amoniaku. Ciśnienia cząstkowe tych gazów wynoszą: N_2 - 295 kPa, H_2 - 535 kPa, NH_3 - 479 kPa. Obliczyć skład mieszanki w procentach wagowych i objętościowych.
17. Mieszanka zawiera 32,9% (wag.) O_2 , 37,1% (wag.) CO_2 i 30,0% (wag.) N_2 . Całkowite ciśnienie mieszanki równe jest 493 kPa. Obliczyć ciśnienia cząstkowe gazów.
18. Ciśnienie całkowite mieszanki HCl i HBr równe jest 254 kPa, przy czym ciśnienie cząstkowe bromowodoru jest dwukrotnie większe od ciśnienia cząstkowego chlorowodoru. Obliczyć masę chlorowodoru zawartego w 1000 kg tej mieszanki.
19. W zbiorniku o objętości 100 m^3 w temperaturze 376 K znajduje się mieszanina złożona z 1450 kg N_2 i 234 kg O_2 . Obliczyć ciśnienie całkowite mieszanki.
20. W naczyniu znajduje się mieszanina dwutlenku węgla i dwutlenku siarki. W temperaturze 429 K ciśnienie cząstkowe CO_2 jest równe 234 kPa, zaś ciśnienie całkowite 503 kPa. Objętość naczynia jest równa 25,0 dm^3 . Obliczyć licznosc CO_2 i SO_2 .
21. Mieszanka gazowa składa się z argonu i wodoru. W temperaturze 293 K ciśnienie cząstkowe argonu równe jest 223 kPa. Objętość mieszanki równa jest 50,5 m^3 . Obliczyć masę wodoru w mieszaninie, jeśli ułamek molowy wodoru w tej mieszaninie wynosi 0,304.
22. Pewna ilość azotu znajduje się w stanie określonym parametrami P_1 , V_1 , T_1 . Ogrzanie gazu o 285 K spowodowało wzrost ciśnienia o 75,3 kPa, przy jednoczesnym wzroście objętości o 73,3%. Ogrzanie takiej samej ilości azotu o parametrach P_1 , V_1 , T_1 o 71 K, przy wzroście ciśnienia o 200 kPa, powoduje zmniejszenie objętości 1,078 raza. Różnica objętości końcowych gazu po obu doświadczeniach równa jest 20,19 dm^3 . Obliczyć P_1 , V_1 , T_1 .
23. W naczyniu znajduje się 35,4 g C_2H_6 i pewna ilość CH_4 . Ciśnienie cząstkowe etanu równe jest 214 kPa, zaś metanu 136 kPa. Objętość naczynia równa jest 14,5 dm^3 . Obliczyć masę metanu i temperaturę mieszanki.
24. Mieszanka gazowa zawiera 31,5% (wag.) CO_2 i 68,5% (wag.) O_2 . Obliczyć, jaka

objętość zajmuje 100 kg tej mieszanki w temperaturze 482 K, jeśli ciśnienie cząstkowe CO_2 wynosi 345 kPa.

25. Mieszanka gazów (N_2 , CO_2), znajdująca się w zbiorniku o objętości 7,81 m^3 , w temperaturze 473 K wywiera ciśnienie 900 kPa. Taka sama ilość azotu, jaka znajdowała się w mieszaninie, w temperaturze 600 K, pod ciśnieniem 135 kPa zajmuje objętość 15,3 m^3 . Obliczyć ciśnienia cząstkowe składników mieszanki.
26. W zbiorniku o objętości 50,0 m^3 znajduje się mieszanina N_2 , CH_4 i H_2 . Ułamek molowy metanu w mieszaninie jest równy 0,146, a ułamek molowy H_2 - 0,311. Masa azotu równa jest 416 kg. Obliczyć ciśnienie gazu w zbiorniku w temperaturze 300 K.
27. W temperaturze 925 K w mieszaninie N_2 , Ar i O_2 koncentracje składników są odpowiednio równe: 4,13; 7,21 i 5,67 mol/ m^3 . Obliczyć ciśnienia cząstkowe N_2 , Ar i O_2 i ciśnienie całkowite mieszanki.
28. Gęstość mieszanki argonu i helu względem czystego argonu jest równa 0,876. Obliczyć ciśnienia cząstkowe Ar i He, jeśli ciśnienie całkowite wynosi 543 kPa.
29. Mieszanka gazowa składa się z CO_2 , SO_2 i N_2 . Ciśnienia cząstkowe składników mieszanki wynoszą: CO_2 - 97,4 kPa, SO_2 - 149 kPa, N_2 - 245 kPa. Obliczyć masę molową mieszanki.
30. Masa molowa mieszanki gazowej złożonej z azotu i wodoru jest równa 10,70 g/mol. Ciśnienie cząstkowe wodoru jest równe 168 kPa. Obliczyć ciśnienie całkowite oraz ciśnienie cząstkowe azotu.
31. Gęstość mieszanki gazowej zawierającej 31,5% (obj.) HCl, 29,6% (obj.) HBr i 38,9% (obj.) HI w temperaturze 430 K wynosi 4,421 kg/ m^3 . Obliczyć ciśnienia cząstkowe gazów.
32. Gęstość mieszanki gazowej (Ar + CO_2) względem N_2 równa jest 1,470. Ciśnienie cząstkowe CO_2 wynosi 47,3 kPa, zaś gęstość mieszanki równa jest 1,842 kg/ m^3 . Obliczyć temperaturę mieszanki i ciśnienie cząstkowe Ar.
33. Mieszanka gazów zawiera wodór, azot i siarkowodor. Obliczyć gęstość tej mieszanki względem azotu, jeśli ciśnienia cząstkowe składników mieszanki są równe: P_{N_2} = 216 kPa, P_{H_2S} = 94 kPa, P_{H_2} = 164 kPa.
34. W zbiorniku o objętości 400 m^3 znajdował się azot pod ciśnieniem 567 kPa, w drugim zbiorniku o objętości 150 m^3 znajdował się azot pod ciśnieniem 768 kPa. Azot z obu zbiorników

przepompowano do trzeciego, pustego zbiornika o objętości 300 m³. Obliczyć ciśnienie gazu w trzecim zbiorniku, jeśli $T = \text{const}$.

35. Do naczynia o objętości 25,0 dm³, zawierającego azot pod ciśnieniem 150 kPa, w temperaturze 314 K wprowadzono 12,17 g N₂. Obliczyć, do jakiej temperatury należy doprowadzić gaz, aby ciśnienie stało się równe ciśnieniu początkowemu.

36. Butla o objętości 25,0 dm³ zawiera 400 g N₂ i 500 g Ar o temperaturze 298 K. Z butli przepompowano część gazu do pustego zbiornika o objętości 75,0 dm³, w którym ten gaz w temperaturze 285 K znajduje się pod ciśnieniem 400 kPa. Obliczyć, o ile zmniejszyło się po odpompowaniu ciśnienie gazu w butli, jeśli jego temperatura nie uległa zmianie.

37. W naczyniu o pojemności 10,0 dm³ znajduje się mieszanina zawierająca równe liczności CO₂, H₂O i Ar. W temperaturze 795 K ciśnienie tej mieszaniny jest równe 200 kPa. Obliczyć ciśnienie mieszaniny w temperaturze 270 K.

38. W dwóch butlach (A i B) znajduje się argon. W butli A, o pojemności 20,0 dm³, znajduje się argon, który w temperaturze 299 K wywiera ciśnienie 1,60 MPa. Ciśnienie argonu w butli B w temperaturze 285 K jest równe 593 kPa. Po połączeniu obu butli metalową rura ciśnienie w butli B wzrosło do 1,20 MPa. Obliczyć objętość butli B, jeśli temperatura gazu wynosi obecnie 292 K.

39. W butli znajduje się azot w temperaturze 291 K i pod ciśnieniem 910 kPa. Po odpompowaniu z butli 100 g azotu i dopompowaniu 100 g argonu ciśnienie w butli zmalało o 51,6 kPa, przy czym temperatura nie uległa zmianie. Obliczyć początkową licznosc azotu w butli.

40. Do naczynia o pojemności 24,5 dm³, zawierającego pewną ilość azotu, wprowadzono 23,7 dm³ argonu, którego objętość mierzono pod ciśnieniem 205 kPa. Temperatura obu gazów przed zmieszaniem i po zmieszaniu była taka sama i równa 294 K. Ciśnienie mieszaniny jest równe 700 kPa. Obliczyć masę azotu oraz ciśnienie cząstkowe obu gazów.

41. W butli o pojemności 25,0 dm³ znajduje się w temperaturze 290 K azot pod ciśnieniem 1,00 MPa. Obliczyć ciśnienie w butli, jeśli odpompowano z niej 70,0 g N₂ i wtoczono 70,0 g argonu ($T = \text{const}$).

42. W butli A znajduje się 50,0 g tlen, którego ciśnienie w temperaturze 300 K wynosi 400 kPa. W butli B o pojemności 20,0 dm³ znajduje się azot w temperaturze 320 K i pod ciśnieniem 150 kPa. Butle połączono ze sobą, umożliwiając przepływ gazu i ogrzano do temperatury 330 K. Obliczyć ciśnienia cząstkowe gazów oraz ciśnienie całkowite.

43. W temperaturze 1000 K ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny gazowej wynoszą: H₂O - 115 kPa, O₂ - 418 kPa, N₂ - 615 kPa. Obliczyć, ile razy zmniejszy się objętość mieszaniny gazowej, jeśli zachowując stałe ciśnienie całkowite obniżono temperaturę gazu do 268 K.

44. W butli znajduje się mieszanina azotu i tlen, których ciśnienia cząstkowe są równe: P_{N₂} - 893 kPa, P_{O₂} - 494 kPa. Po dopompowaniu do butli pewnej ilości azotu ciśnienie w butli wzrosło do 2,15 MPa. Obliczyć, jak zmieniła się gęstość gazu w butli, jeśli temperatura gazu pozostała nie zmieniona.

45. W 35,2 m³ wody rozpuszczono 4350 m³ amoniaku, odmierzonego w warunkach normalnych. Obliczyć procentową zawartość NH₃ w otrzymanym roztworze.

46. Stężenie procentowe rozpuszczonego w wodzie chlorowodoru jest równe 10,8%, zaś gęstość roztworu wynosi 1,050 g/cm³. Obliczyć objętość gazu potrzebnego do sporządzenia 25,5 m³ roztworu, jeśli objętość gazu odmierzano w temperaturze 299 K pod ciśnieniem 980 kPa.

47. 400 m³ H₂S o temperaturze 293 K pod ciśnieniem 109 kPa rozpuszczono w wodzie, otrzymując roztwór kwasu siarkowodorowego o stężeniu 0,150 mol/dm³. Obliczyć objętość otrzymanego roztworu.

48. W wyniku rozpuszczenia 280 m³ CO₂ w wodzie otrzymano 9100 kg roztworu, w którym ułamek molarowy CO₂ był równy 0,293. Obliczyć temperaturę gazu, jeśli rozpuszczano go pod ciśnieniem 975 kPa.

49. W 840 g H₂O rozpuszczono 1,07 dm³ HCl, mierzzonego w temperaturze 300 K pod ciśnieniem 90,3 kPa. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.

STECHEMETRIA

Jakościowa i ilościowa charakterystyka związku chemicznego jest wzór chemiczny. Określa on z jakich pierwiastków powstał dany związek, ale także podaje liczbę atomów poszczególnych pierwiastków występujących w cząsteczce związku lub wzajemne stosunki liczbowe atomów poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład związku, jeżeli związek nie jest zbudowany z cząsteczek. Na podstawie wzoru chemicznego można więc określić zawartość (liczność, masę) każdego składnika w dowolnej ilości związku.

Dla reakcji chemicznej taką charakterystyką jest równanie reakcji, które podaje, jakie pierwiastki lub związki i w jakich stosunkach ilościowych biorą udział w reakcji. Na przykład równanie:



określa, że substratami reakcji są żelazo i kwas solny, a produktami chlorek żelaza(II) (chlorek żelazawy) i wodór. Z równania (5.1) wynika, że jeżeli jeden mol żelaza przereaguje z dwoma mólami kwasu solnego, to powstanie jeden mol FeCl_2 i 1 mol H_2 .

Współczynniki stechiometryczne reakcji określają stosunki ilościowe tylko tej części substratów, która uległa przemianie w produkty.

Jeżeli reakcja przebiega jedynie do osiągnięcia stanu równowagi (patrz rozdział 6) lub staje się bardzo wolna w miarę zmniejszania się liczności substratów, jest konieczne użycie nadmiaru wszystkich lub jednego z substratów w celu uzyskania określonej liczności produktów lub przereagowania w całości jednego z substratów.

Liczności reagentów (pierwiastków lub związków) są równoważne odpowiedniom masom tych reagentów. Równanie reakcji określa więc nie tylko stosunki ilościowe reagentów, lecz również ich stosunki wagowe.

Ponadto, jeżeli reagenty występują w stanie gazowym (np. wodór w reakcji (5.1), to równanie reakcji określa także ich stosunki objętościowe. Znajomość równania reakcji pozwala więc na przeprowadzenie obliczeń liczności i mas reagentów, a dla reagentów gazowych także ich objętości.

5.1. OBLICZENIA MAS SKŁADNIKÓW ZWIĄZKÓW, MAS REAGENTÓW I MAS ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH REAGENTY

Schemat tego rodzaju obliczeń stechiometrycznych jest następujący:

- naależy poprawnie napisać wzory związków,
- jeżeli obliczenia wykonuje się na podstawie reakcji, należy poprawnie dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji,
- ze znajomości stosunków ilościowych, wynikających ze wzoru związku lub równania reakcji, należy określić stosunki wagowe,
- z powyższych stosunków wagowych i danych zadania należy obliczyć masę składnika związku lub masę reagenta za pomocą proporcji,
- w przypadku, gdy reagent znajduje się w roztworze (w mieszaninie) należy obliczyć masę roztworu, w którym znajduje się obliczona wcześniej masa reagenta.

Jeżeli reakcja nie zaszła do końca w obliczeniach należy uwzględnić wydajność reakcji.

Przyjmuje się, że reakcja przebiegała ze 100% wydajnością, jeżeli całkowicie przereagował ten substrat, w stosunku do którego pozostałe substraty są w nadmiarze stechiometrycznym.

Na przykład, jeżeli dla otrzymania FeCl_2 wzięto do reakcji 2 mole żelaza i 3 mole kwasu solnego, to reakcja przebiegałaby ze 100% wydajnością, gdyby przereagował cały kwas solny. W takim przypadku 1/2 mola żelaza nie ulegnie reakcji. Jeżeli oprócz żelaza pozostanie część kwasu solnego, to wydajność reakcji (η) można określić wzorem:

$$\eta = \frac{n_{\text{HCl}}^0 - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}^0} \cdot 100\% = \frac{2n_{\text{FeCl}_2}}{n_{\text{HCl}}^0} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

gdzie:

- n_{HCl}^0 - początkowa liczność HCl,
 n_{HCl} - liczność HCl po reakcji,
 n_{FeCl_2} - liczność FeCl_2 po reakcji.

Wydajność reakcji jest równoznaczna ze stopniem przereagowania (patrz rozdz. 6) tego substratu, dla którego jest on największy.

5.2. PRZYKŁADY

Przykład 1

Minerał zawiera 90,0% FeS_2 i 10% FeAsS . Obliczyć masę siarki znajdującej się w 5000 kg tego minerału.

Rozwiązanie

Masa atomowa siarki - 32,064, masy cząsteczkowe: FeS_2 - 119,98, FeAsS - 162,83. W 5000 kg minerału znajduje się:

$$5000 \text{ kg} \cdot 0,900 = 4500 \text{ kg } \text{FeS}_2 \\ 5000 \text{ kg} \cdot 0,100 = 500 \text{ kg } \text{FeAsS}.$$

Należy obliczyć masę siarki znajdującej się w obu siarczках. W tym celu trzeba ułożyć dwie proporcje:

$$\frac{M_{\text{FeS}_2}}{2A_S} = \frac{m_{\text{FeS}_2}}{m_S} \quad \text{czyli} \quad \frac{120,0}{2 \cdot 32,06} = \frac{4500}{x_1}$$

$$x_1 = \frac{4500 \cdot 2 \cdot 32,06}{120,0} = 2405 \text{ kg}$$

$$\frac{M_{\text{FeAsS}}}{A_S} = \frac{m_{\text{FeAsS}}}{m_S} \quad \text{czyli} \quad \frac{162,8}{32,06} = \frac{500}{x_2}$$

$$x_2 = \frac{500 \cdot 32,06}{162,8} = 98,5 \text{ kg}$$

$$x_1 + x_2 = 2405 + 98,5 = 2,50 \cdot 10^3 \text{ kg}.$$

Przykład 2

Obliczyć masę stałego węglanu wapnia i 36,0-procentowego roztworu kwasu solnego potrzebnych do przygotowania 100,0 g sześciowodnego chlorku wapnia.

Rozwiązanie

Masy cząsteczkowe: CaCO_3 - 100,09; HCl - 36,46; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 219,08. Reakcja roztrawiania CaCO_3 w HCl :



Tak więc otrzymanie 1 mola chlorku wapnia wymaga przereagowania 1 mola węglanu wapnia i 2 moli kwasu solnego.

Masę węglanu wapnia można obliczyć z proporcji:

$$\frac{M_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{m_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{CaCO}_3}} \quad \text{czyli} \quad \frac{219,08}{100,09 \text{ g}} = \frac{100,0}{x}$$

$$x = \frac{100,09 \cdot 100,0}{219,08} = 45,69 \text{ g}.$$

Masę czystego kwasu solnego potrzebnego do reakcji można obliczyć z proporcji:

$$\frac{M_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{HCl}}} = \frac{m_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{HCl}}} \quad \text{czyli} \quad \frac{219,08}{2 \cdot 36,46} = \frac{100,0}{y}$$

$$y = \frac{2 \cdot 36,46 \cdot 100,0}{219,08} = 33,28 \text{ g}.$$

Ten kwas solny stanowi 36,0% roztworu, czyli jest go 36,0 g w każdym 100 g roztworu:

$$\frac{36,0}{100,0} = \frac{33,28}{z}$$

$$z = \frac{33,28 \cdot 100}{36,0} = 92,4 \text{ g}.$$

Roztworu 36,0-procentowego musi być więcej niż samego kwasu solnego i w tego typu zadaniach zawsze należy sprawdzić, czy w wykonanych przez nas obliczeniach $z > y$.

Przykład 3

2,765 g mieszaniny węglanów wapnia i magnezu (dolomitu) wyprażono do stałej masy, otrzymując 1,447 g mieszaniny tlenków CaO i MgO . Podać zawartość procentową CaCO_3 i MgCO_3 w dolomicie.

Rozwiązanie

Masy cząsteczkowe: CaCO_3 - 100,09; MgCO_3 - 84,32; CaO - 56,08; MgO - 40,31.

Wariant 1:

Suma mas węglanów wapnia (x_1) i magnezu (x_2) wynosi 2,765 g. Natomiast suma mas tlenków wapnia (y_1) i magnezu (y_2) wynosi 1,447 g. Z reakcji rozkładu termicznego węglanów:



wynika również, że z 1 mola węglanu (wapnia lub magnezu) powstaje 1 mol odpowiedniego tlenku. Można zatem napisać:

$$\frac{M_{CaCO_3}}{M_{CaO}} = \frac{x_1}{y_1}; \quad \frac{M_{MgCO_3}}{M_{MgO}} = \frac{x_2}{y_2}$$

$$\frac{100,09}{56,08} = \frac{x_1}{y_1}; \quad \frac{84,32}{40,31} = \frac{x_2}{y_2}$$

Stąd:

$$y_1 = \frac{56,08 \cdot x_1}{100,09}; \quad y_2 = \frac{40,31 \cdot x_2}{84,32}$$

Podstawiając:

$$x_1 + x_2 = 2,765 \Rightarrow x_2 = 2,765 - x_1$$

oraz

$$y_1 + y_2 = 1,447$$

otrzymuje się:

$$\frac{56,08 \cdot x_1}{100,09} + \frac{40,31 (2,765 - x_1)}{84,32} = 1,447$$

stąd:

$$x_1 = 1,5224 g.$$

Zawartość procentowa $CaCO_3$:

$$\frac{1,5224 g \cdot 100 \%}{2,765} = 55,06 \%$$

Zawartość procentowa $MgCO_3$:

$$100,00 - 55,06 = 44,94 \%$$

Wariant 2:

Bilans mas węglanów wapnia i magnezu

$$x_1 + x_2 = 2,765$$

Bilans mas tlenków wapnia i magnezu

$$y_1 + y_2 = 1,447$$

Zauważając, że liczność CaO jest równa liczności $CaCO_3$, a liczność MgO jest równa liczności $MgCO_3$ i wykorzystując zależność $m = n \cdot M$ otrzymujemy układ równań:

$$\begin{cases} n_1 \cdot M_{CaCO_3} + n_2 \cdot M_{MgCO_3} = 2,765 \\ n_1 \cdot M_{CaO} + n_2 \cdot M_{MgO} = 1,447. \end{cases}$$

Po podstawieniu:

$$\begin{cases} n_1 \cdot 100,09 + n_2 \cdot 84,32 = 2,765 \\ n_1 \cdot 56,08 + n_2 \cdot 40,31 = 1,447, \end{cases}$$

Stąd:

$$n_1 = 0,015208 \text{ mol} \quad n_2 = 0,014739 \text{ mol.}$$

Zawartość procentowa $CaCO_3$ w mieszaninie węglanów:

$$\frac{x_1}{2,765} \cdot 100 \% = \frac{n_1 \cdot M_{CaCO_3}}{2,765} \cdot 100 \% = 55,04 \%$$

a zawartość procentowa $MgCO_3$: $100,00 - 55,04 = 44,96 \%$.

Przykład 4

300 kg rudy, zawierającej 50,0% TiO_2 , poddano chlorowaniu w temperaturze 600 K w obecności 180 kg węgla. Otrzymany $TiCl_4$ zredukowano w atmosferze argonu za pomocą 200,0 kg magnezu. Obliczyć masę otrzymanego tytanu jeżeli w procesie chlorowania zużyto 22,4 m³ chloru zmierzzonego w temperaturze 291 K i pod ciśnieniem 200 kPa; założyć, że wszystkie reakcje przebiegają do końca.

R o z w i ą z a n i e

Masy atomowe: C - 12,01; Mg - 24,31; Ti - 47,90;

masa cząsteczkowa TiO_2 - 79,90.

Proces otrzymywania metalicznego tytanu przebiega w dwu etapach.

Reakcja chlorowania:



Reakcja redukcji:



Przy 100-procentowych wydajnościach obu etapów do otrzymania 1 mola tytanu należy zużyć 1 mol TiO_2 , 2 mole Cl_2 , 1 mol C i 2 mole Mg. Do obliczenia masy końcowego produktu, tj. metalicznego tytanu, wystarczy znajomość liczności zużytego dowolnego substratu, jeżeli inne substraty zostały wprowadzone do procesu w ilościach stechiometrycznych lub w nadmiarze w stosunku do danego substratu. Nie jest również potrzebna znajomość ilości wytworzonego produktu pośredniego tj. $TiCl_4$.

Liczności substancji użytych do przeprowadzenia procesu wynosily:

$$Mg : \frac{200 kg}{24,31 kg/kmol} = 8,22 kmol,$$

$$C : \frac{180 kg}{12,01 kg/kmol} = 1,50 kmol,$$

$$Cl_2: n = \frac{pV}{RT} = \frac{200 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 \cdot 22,4 \text{ m}^3}{8,315 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 291 \text{ K}} = 1,851 \text{ kmol},$$

$$TiO_2: \frac{300 \text{ kg} \cdot 0,500}{79,90 \text{ kg/kmol}} = 1,88 \text{ kmol},$$

Gdyby każdy z reagentów mógł przereagować całkowicie (przy nadmiarze pozostałych), wówczas zużywając:

- 8,22 kmol Mg można byłoby otrzymać 4,11 kmol Ti;
- 1,50 kmol C można byłoby otrzymać 1,50 kmol Ti;
- 1,851 kmol Cl_2 można byłoby otrzymać 0,925 kmol Ti;
- 1,88 kmol TiO_2 można byłoby otrzymać 1,88 kmol Ti.

Tak więc ilość otrzymywanego Ti jest ograniczona ilością wziętego do procesu chloru. Zatem masa otrzymanego tytanu wynosi:

$$0,925 \text{ kmol} \cdot 47,90 \text{ kg/kmol} = 44,3 \text{ kg}.$$

Przykład 5

W strumieniu powietrza prażono 200 kg rudy zawierającej 25,0% miedzi (NiS). Otrzymany tlenek niklu poddano redukcji gazem wodnym. Obliczyć masę otrzymywanego niklu, jeśli wydajność pierwszej reakcji wynosi 98,00%, a drugiej 97,0%.

Rozwiązanie

Masa atomowa Ni - 58,71, masa cząsteczkowa NiS - 90,77.

Proces otrzymywania metalicznego niklu przebiega w dwa etapy: prażenia siarczku niklu, a następnie redukcji tlenku niklu do metalu. Obliczenie masy niklu wymaga znajomości ilości użytego siarczku niklu i wydajności obu etapów. Nie jest natomiast potrzebne obliczanie ilości otrzymywanego produktu pośredniego, tj. NiO.

200 kg rudy zawiera:

$$200 \text{ kg} \cdot 0,250 = 50,0 \text{ kg NiS}.$$

Masę niklu, który można otrzymać przy 100-procentowej wydajności reakcji, oblicza się z proporcji:

$$\frac{M_{NiS}}{A_{Ni}} = \frac{m_{NiS}}{m_{Ni}}, \quad \text{czyli} \quad \frac{90,77}{58,71} = \frac{50,0}{x}$$

$$x = \frac{50,0 \cdot 58,71}{90,77} \text{ kg}.$$

Po uwzględnieniu wydajności obu reakcji:

$$x' = \frac{50,0 \cdot 58,71}{90,77} \cdot 0,970 \cdot 0,980 = 30,7 \text{ kg niklu}.$$

5.3. ZADANIA

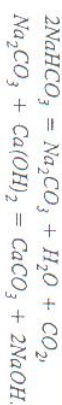
1. Obliczyć procentową zawartość CO_2 w mieszaninie o następującym składzie: 2,00% SiO_2 , 20,94% $MgCO_3$ i 77,06% $CaCO_3$.
2. Obliczyć procentową zawartość P_2O_5 w mieszaninie złożonej z 4,00 części wagowych $Ca_3(PO_4)_2$ i 1,00 części wagowej Na_3PO_4 .
3. Obliczyć masę mieszaniny zawierającej 20,0% $Fe_2(SO_4)_3$ i 50,0% $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, którą należy odważyć, aby otrzymać 0,200 g Fe_2O_3 .
4. Obliczyć masę mieszaniny zawierającej 25,0% $Mn_3(PO_4)_2$ i 40,0% MnS , którą należy odważyć, aby cały mangan przeprowadzić w 0,200 g $Mn_2P_2O_7$.
5. W reakcji Gutzeit'a wodor *in statu nascendi* redukuje związki arsenu do arsenowodoru. Obliczyć masę cynku, który trzeba wprowadzić do zakwaszonego roztworu arsenianu potasu (K_3AsO_4), aby otrzymać 25,0 cm^3 AsH_3 zmierzonych w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 103 kPa.
6. Obliczyć masę 60,0-procentowego kwasu siarkowego i masę stopu zawierającego 80,0% Zn potrzebnych do otrzymania 50,0 kg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.
7. Obliczyć masę wodorotlenku sodu, który należy zużyć do zobojętnienia 100 cm^3 roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,143 g/ cm^3 , zawierającego 20,0% kwasu.
8. Obliczyć masę $PbCrO_4$, który można otrzymać przez dodanie do 500 g 12,0-procentowego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$: a) 150 cm^3 0,50 M K_2CrO_4 , b) 50,0 g 26,2-procentowego roztworu $K_2Cr_2O_7$.
9. Obliczyć masę naturalnego wapienia zawierającego 90,0% $CaCO_3$ potrzebną do otrzymania 7000 kg tlenku wapienia.
10. $2,00 \cdot 10^3$ kg technicznego salmiaku zawierającego 87,0% NH_4Cl rozłożono wapnem gaszonym, otrzymując 25,0-procentowy roztwór amoniaku (NH_3). Obliczyć masę otrzymanej wody amoniakalnej.
11. Podczas spalania 2,65 kg koksu powstaje 8,75 kg dwutlenku węgla. Obliczyć procentową zawartość węgla w koksie.

12. Z 1,20 g preparatu soli Mohra $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ otrzymano przez utlenianie 0,040 g Fe_2O_3 . Obliczyć procentową zawartość soli Mohra w preparacie.
13. Jaki procent srebra zawierał stop, jeśli z 20,0 g tego stopu otrzymano 25,2 g AgNO_3 ?
14. 2,826 g żelwa, zawierającego między innymi fosfor, roztworzono w HNO_3 i wytrącono powstały fosforan chlorkiem magnezu, otrzymując po wyprażeniu 0,555 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Obliczyć procentową zawartość fosforu w żelwie.
15. Z nawózki 0,1612 g apatytu wytrącono w toku analizy jony PO_4^{3-} jako fosfomolibdenian o wzorze $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{MoO}_4)_3$. Masa osadu po wysuszeniu wynosiła 1,0426 g. Obliczyć procentową zawartość pięciotlenku fosforu w mineralu.
16. Roztworzono 0,2170 g mineralu w kwasie azotowym. Powstałe jony siarczanowe wytrącono za pomocą 50,0 cm^3 0,10 M BaCl_2 , otrzymując 0,3571 g siarczanu baru. Obliczyć zawartość procentową siarki w mineralu.
17. Roztworzono 0,80 g pyłu cynkowego (sproszkowany cynk zawierający domieszkę tlenku cynku) w kwasie siarkowym, otrzymując 224 cm^3 wodoru zmierzono w temperaturze 291 K i pod ciśnieniem 102 kPa. Obliczyć procentową zawartość cynku metalicznego w pyłku.
18. Podczas rozwarzania 5,60 g mieszaniny Fe i Fe_2O_3 w rozcieńczonym kwasie siarkowym wydzielilo się 1,50 dm^3 wodoru, zmierzono w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 100 kPa. Obliczyć zawartość procentową żelaza metalicznego w mieszaninie.
19. Mieszanina MgO i MgCO_3 traci przy prażeniu 5,00% swojej masy. Obliczyć procentowy skład mieszaniny.
20. 2,570 g mieszaniny węglanów wapnia i magnezu przeprowadzono za pomocą H_2SO_4 w siarczan. Po wyprażeniu otrzymano 3,580 g siarczanów wapnia i magnezu. Jaki jest skład procentowy mieszaniny węglanów?
21. Po wyprażeniu 1,250 g mieszaniny CaCO_3 i MgCO_3 otrzymano w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 100 kPa 350 cm^3 CO_2 . Obliczyć skład procentowy mieszaniny.
22. Z nawózki 2,5060 g ferrokirzemu po roztworzeniu wytrącono dwutlenek tytanu (TiO_2) i cyrkonu (ZrO_2). Masa tlenków po wyprażeniu wynosiła 0,0775 g. Następnie z mieszaniny tlenków droga odpowiednich operacji chemicznych otrzymano 0,0957 g pirofosforanu cyrkonu ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Obliczyć zawartość procentową tytanu i cyrkonu w stopie.

23. Do całkowitego roztworzenia 4,00 g mieszaniny Fe_2O_3 i MgO potrzeba 300 cm^3 0,600 M HCl . Obliczyć skład procentowy mieszaniny.
24. Mieszanina chlorku i bromku srebra zawiera 71,3% Ag. Obliczyć procentową zawartość AgCl i AgBr w mieszaninie.
25. Z 9,970 g mieszaniny bromku litu i bromku potasu otrzymano 18,778 g AgBr . Obliczyć skład mieszaniny w procentach wagowych i ułamkach molowych.
26. Z 100,0 g roztworu, zawierającego chlorki miedzi i niklu, strącono ilościowo oba metale, otrzymując 14,18 g siareczków. Z takiej samej ilości roztworu strącono wodorotlenki tych metali, z których po wyprażeniu powstało 11,78 g tlenków. Obliczyć zawartość procentową CuCl_2 i NiCl_2 w tym roztworze.
27. Obliczyć masę 94,0-procentowego siarczku żelazawego (FeS), który należy rozwinąć w 25,0-procentowym kwasie solnym, aby otrzymanym siarkowodorem wytrącić całkowicie jony Pb^{2+} z roztworu zawierającego 20,0 g azotanu ołowianego ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Straty siarkowodoru wynoszą 10,0%. Obliczyć masę 25,0-procentowego kwasu zużytego w tej reakcji.
28. 1500 kg rudy uranowej zawierającej 35,0% U_3O_8 trawiono w 1,500 m^3 48,0-procentowego roztworu HNO_3 o gęstości 1,30 g/cm^3 , otrzymując po krystalizacji sześciowodny azotan uranowy. Otrzymany azotan rozłożono termicznie do trójtlenku uranu, który potem zredukowano wodorem do dwutlenku w temperaturze 1000 K. Dwutlenek przeprowadzono następnie w czterofluorek uranu, który zredukowano za pomocą 400 kg magnezu do metalicznego uranu. Obliczyć masę otrzymanego uranu, jeżeli założy się, że wszystkie reakcje przebiegają ze 100-procentową wydajnością.
29. 10,00 g preparatu zawierającego CdS roztworzono w kwasie solnym, a wydzielonym siarkowodorem wytrącono srebro w postaci Ag_2S z 250 cm^3 0,60 M AgNO_3 , otrzymując 0,20 M AgNO_3 . Obliczyć procentową zawartość CdS w preparacie.
30. Przez rozwiniecie 5,24 g stopu zawierającego 90,0% srebra w kwasie azotowym otrzymano 250 cm^3 0,155 M AgNO_3 . Jaka jest wydajność reakcji rozwarzania srebra?
31. Proces otrzymywania aluminu $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ z dwuchromianu potasu przebiega w 72-procentową wydajnością. Obliczyć masę $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, która należy zużyć, aby otrzymać 50 kg krystalicznego aluminu.
32. Technologiczny proces otrzymywania sody metodą Solvaya przebiega w 3 etapach. W pierwszym powstaje wodorowęglan amonowy z dwutlenku węgla, amoniaku i wody. W drugim - wodorowęglan amonu reaguje z chlorkiem sodu, dając wodorowęglan sodu. W ostatnim etapie

prażony wodorowęglan przechodzi w sodę. Wydajności poszczególnych etapów wynoszą: 70%, 78% i 82%. Obliczyć masę otrzymywanej sody, jeżeli do produkcji zużyto 85 Mg 20,0-procentowego roztworu NH_3 i 135 Mg stałego chlorku sodu.

33. Proces otrzymywania wodorotlenku sodu prowadzi się w dwóch etapach:



Z jaką wydajnością zasza pierwsza reakcja, jeżeli przy 83-procentowej wydajności drugiej reakcji z 84 g NaHCO_3 otrzymano 30 g NaOH ?

34. Oblicz zawartość procentową i ułamek molowy platyny w heksachloroplatynie(IV) potasu (K_2PtCl_6).

35. Rubin (kamień szlachetny) jest tlenkiem glinu "zanieczyszczonym" Cr_2O_3 . Oblicz ułamki molowe Al_2O_3 i Cr_2O_3 w próbce rubinu zawierającej 0,7832 % chromu.

36. Która z wymienionych substancji charakteryzuje się największą zawartością procentową azotu:

- a) 28,0 %-owy roztwór amoniaku w wodzie,
- b) stały azotan amonu, NH_4NO_3 ,
- c) stały chlorek amonu, NH_4Cl ?

37. Jaka masa boru należy odważyć w celu stopienia z żelazem i neodymem, aby otrzymać 500,0 g związku $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$ stosowanego jako magnes?

38. Jaka objętość (warunki normalne) gazowego wodoru można otrzymać przez rozkład termiczny 12,25 g wodoru tytanu TiH_2 ? Oblicz masę pozostałego tytanu.

39. Zmieszano 150 cm^3 0,1250 M NaCl oraz 25,0 cm^3 0,3075 M AgNO_3 . Obliczyć masę osadu AgCl przy założeniu, że jest on nierozpuszczalny.

5.4. OBLICZENIA LICZNOŚCI I OBJĘTOŚCI REAGENTÓW ORAZ OBJĘTOŚCI ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH REAGENTY

Schemat tego rodzaju obliczeń jest podobny do przedstawionego w rozdz. 5.1. Różnice są następujące:

1) jeżeli zadanie można łatwiej rozwiązać, korzystając ze stosunków liczebnościowych (np. wielkościami danyymi i szukanymi są liczebności lub stężenia molowe reagentów) należy pominąć punkt c schematu, czyli nie przeliczać liczebności na masę,

2) jeżeli w zadaniu wielkościami danyymi lub szukanymi są objętości reagentów gazowych, należy w proporcji (punkt d schematu) porównywać bezpośrednio liczebności lub masy reagentów stałych z objętościami reagentów gazowych.

Niektóre zadania, których treść opisuje reakcja:



zachodząca w roztworze, przy czym nadmiar jednego z substratów (np. A) pozostaje w roztworze końcowym, wygodnie jest rozwiązywać za pomocą bilansu podobnego do bilansów stosowanych w rozdz. 3.7:

$$n_1 - n_2 = n_3, \quad (5.4)$$

gdzie:

- n_1 - liczność substratu A w roztworze pierwotnym,
- n_2 - liczność substratu A, która uległa reakcji,
- n_3 - liczność substratu A w roztworze końcowym.

Liczebność substancji, która uległa reakcji (n_2) można w bilansie zastąpić równoważną liczebnością drugiego substratu, np. substratu B, pomnożoną przez stosunek współczynników stechiometrycznych:

$$n_1 - \frac{y_1}{y_2} \cdot n_2' = n_3, \quad (5.5)$$

gdzie:

- n_2' - liczność substratu B, która uległa reakcji,
- y_1 i y_2 - odpowiednie współczynniki stechiometryczne w reakcji (5.3).

5.5. PRZYKŁADY

Przykład 1

Obliczyć objętość 0,200 M NaOH potrzebnego do całkowitego wytrącenia żelaza zawartego w 0,100 dm³ 0,100 M FeCl₃.

R o z w i ą z a n i e

Reakcja wytrącania żelaza: $Fe^{3+} + 3 OH^- = Fe(OH)_3$.

Tak więc 1 mol jonów Fe³⁺ reaguje z 3 moli jonów OH⁻.

Liczność FeCl₃: 0,100 mol/dm³ · 0,100 dm³ = 0,0100 mol.

Liczność NaOH: 3 · 0,0100 mol = 0,0300 mol.

Znając licznosc potrzebnego NaOH i stężenie roztworu wodorotlenku obliczamy jego objętość: 0,0300 mol = 0,200 mol/dm³ · x,

$$x = 0,150 \text{ dm}^3.$$

Przykład 2

Obliczyć objętość 23,0-procentowego roztworu NH₃ o gęstości 0,916 g/cm³, potrzebnego do przeprowadzenia w NH₄Cl chlorowodoru zawartego w 0,750 dm³ 6,00 M HCl o gęstości 1,10 g/cm³. Jakie jest stężenie procentowe NH₄Cl w otrzymanym roztworze?

R o z w i ą z a n i e

Masy cząsteczkowe: NH₃ - 17,03; NH₄Cl - 53,49.

Reakcja pomiędzy amoniakiem a kwasem:



Liczność HCl: 6,00 mol/dm³ · 0,750 dm³ = 4,50 mola. Licznosc NH₃ niezbędna do całkowitego przereagowania HCl wynosi zatem 4,50 mola, co odpowiada 4,50 mol · 17,03 g/mol = 76,64 g NH₃. Objętość 23,0-procentowego roztworu zawierającego tę ilość NH₃ można obliczyć z równania:

$$x \cdot 0,916 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,230 = 76,64 \text{ g},$$

$$x = 364 \text{ cm}^3.$$

Aby obliczyć stężenie procentowe NH₄Cl, należy znać masę roztworu i masę NH₄Cl w tym roztworze:

Masa roztworu:

$$364 \text{ cm}^3 \cdot 0,916 \text{ g/cm}^3 + 750 \text{ cm}^3 \cdot 1,10 \text{ g/cm}^3 = 1158 \text{ g} = 1,158 \text{ kg}.$$

Masa NH₄Cl:

$$4,50 \text{ mol} \cdot 53,49 \text{ g/mol} = 0,2407 \text{ kg}.$$

Stężenie procentowe NH₄Cl:

$$\frac{0,2407 \text{ kg}}{1,158 \text{ kg}} \cdot 100\% = 20,8\%.$$

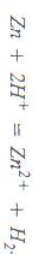
Przykład 3

2,00 g metalicznego cynku rozpuszczono w 500 cm³ roztworu HCl o pH = 0,222. Obliczyć pH i pCl roztworu końcowego, zakładając, że cynk całkowicie roztrawia się w kwasie.

R o z w i ą z a n i e

Masa atomowa cynku - 65,37.

Reakcja roztrawiania cynku w HCl:



Należy obliczyć licznosc kwasu potrzebną do roztrawienia 2,00 g cynku.

$$\frac{m_{Zn}}{A_{Zn}} = \frac{x}{2,00}, \quad \frac{2,00}{65,37} = \frac{x}{2,00}$$

$$x = \frac{2,00 \cdot 2,00}{65,37} = 0,06119 \text{ mol}.$$

Liczność kwasu w roztworze pierwotnym oblicza się z wartości pH:

$$\log[H^+] = -0,222 = 1,778,$$

$$[H^+] = 0,060, \quad c_{H^+} = 0,600 \text{ mol/dm}^3$$

$$0,600 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,500 \text{ dm}^3 = 0,300 \text{ mol}.$$

Po reakcji zostało kwasu:

$$0,300 - 0,06119 = 0,239 \text{ mol}.$$

Stężenie molowe HCl:

$$c_{HCl} = \frac{0,239 \text{ mol}}{0,500 \text{ dm}^3} = 0,478 \text{ mol/dm}^3, \quad \text{zas } [H^+] = 0,478.$$

$$pH = -\log 0,478 = 1 - \log 4,78 = 1 - 0,680 = 0,320.$$

Stężenie jonów Cl⁻ nie biorących udziału w reakcji nie zmieniło się, więc pCl = 0,222.

Przykład 4

Obliczyć objętość 0,500 M NaCl i objętość 2,00 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, z których w wyniku zmieszania otrzymano 0,500 dm³ roztworu o stężeniu jonów Pb^{2+} równym 1,50 mol/dm³. Założyć, że rozpuszczalność PbCl_2 w roztworze jest praktycznie równa zero i że objętości roztworów są addytywne.

R o z w i ą z a n i e

Reakcja przebiegająca po zmieszaniu roztworów $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i NaCl:



Tak więc jeden mol jonów Pb^{2+} reaguje z 2 molami jonów Cl^- . Zadanie można rozwiązać, układając bilans licznosci jonów ołowiu. Liczność jonów ołowiu (n_2), które zostały usunięte z roztworu w postaci PbCl_2 , można w bilansie zastąpić równoważną licznoscią jonów Cl^- pomnożoną przez odpowiedni współczynnik, w tym przypadku 1/2:

$$n_1 - n_2 = n_k$$

Oznaczając objętość roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ jako x , a roztworu NaCl jako (0,500 - x) można napisać:

$$x \text{ dm}^3 \cdot 2,00 \text{ mol/dm}^3 - (1/2)(0,500 - x) \text{ dm}^3 \cdot 0,500 \text{ mol/dm}^3 = 0,500 \text{ dm}^3 \cdot 1,5 \text{ mol/dm}^3$$

stad:

$$x = 0,389 \text{ dm}^3$$

5.6. ZADANIA

1. Na zobojętnienie 30 cm³ 0,100 M KOH zużyto 12 cm³ roztworu kwasu azotowego. Określić stężenie molowe tego kwasu.
2. Zmieszano 20 cm³ 0,50 M BaCl_2 z 250 cm³ roztworu siarczanu potasu. Jakie powinno być stężenie molowe roztworu K_2SO_4 , aby całkowicie strącić bar w postaci BaSO_4 ?
3. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać roztwór H_2SO_4 o $\text{pH} = 1,55$ z roztworem KOH o $\text{pOH} = 1,45$, aby całkowicie zobojętnić kwas?
4. Obliczyć objętość gazowego SO_2 w temperaturze 291 K i pod ciśnieniem 90,0 kPa, potrzebną do całkowitego przeprowadzenia w CaSO_3 wapnia zawartego w 8,00 dm³ 5,00 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
5. Obliczyć objętości 1,50 M HCl i 2,00 M KOH oraz wody, które należy zmieszać ze

sobą, aby otrzymać 600 cm³ 0,500 M KCl.

6. Jaka objętość roztworu wodorotlenku sodu o $\text{pOH} = 2,00$ jest niezbędna do całkowitego wytrącenia jonów Fe^{2+} z 200 cm³ 2,00-procentowego roztworu FeSO_4 o gęstości 1,018 g/cm³?
7. Jaka objętość 12,0-procentowego roztworu NaOH o gęstości 1,135 g/cm³ jest równoważna w reakcji zobojętniania 1000 cm³ 12,0-procentowego roztworu KOH o gęstości 1,100 g/cm³?
8. Chloran potasu podczas ogrzewania rozkłada się na chlorek potasu i tlen. Jaka licznosc O_2 można otrzymać z 5,00 mola KClO_3 ?
9. Jaka licznosc NaPO_3 otrzyma się przez wyprężenie 1,50 g $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?
10. Do całkowitego wytrącenia jonów SO_4^{2-} z 12,0 cm³ 5,23-procentowego roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,035 g/cm³ zużyto 52,0 cm³ roztworu BaCl_2 . Obliczyć stężenie molowe roztworu BaCl_2 .
11. Jaka objętość 14,5-procentowego roztworu kwasu solnego o gęstości 1,07 g/cm³ można zasnąć w reakcji zobojętniania 400 cm³ 10,50-procentowego roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,07 g/cm³?
12. Do 20 cm³ 0,20 M HCl dodano 17 cm³ 0,20 M KOH. Jakie jest pH otrzymanego roztworu?
13. Obliczyć pOH roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 0,040 mola gazowego chlorowodoru w 125 cm³ 0,50 M NaOH.
14. Zmieszano równe objętości mocnej zasady o $\text{pOH} = 0,70$ i mocnego kwasu o $\text{pH} = 0,22$. Jakie będzie pH roztworu po zmieszaniu?
15. Do 200 cm³ 0,10 M H_2SO_4 dodano pewną objętość 0,050 M NaOH, otrzymując roztwór o $\text{pH} = 2,00$. Jaka była objętość dodanego roztworu zasady?
16. Jaka licznosc kwasu ortofosforowego (H_3PO_4) i wodorotlenku wapniowego jest potrzebna do otrzymania 2,50 mola fosforanu trójwapniowego?
17. Z 500 cm³ roztworu zawierającego 5,00 milimola $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wytrącono osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ przez dodanie 50,0 cm³ 2,00 M NaOH. Przyjmując, że osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest praktycznie nierozpuszczalny, obliczyć stężenia molowe jonów obecnych w roztworze.

18. Obliczyć objętość 0,15 M Na_2CO_3 , którą należy dodać do 300 cm^3 0,41 M BaCl_2 , aby stężenie jonów Ba^{2+} w roztworze wynosiło 0,10 mol/dm^3 . Założyć, że powstający BaCO_3 jest praktycznie nierozpuszczalny.

19. Obliczyć objętość 0,300 M NaOH , który należy dodać do 30,0 cm^3 0,410 M H_2SO_4 , aby stężenie kwasu w otrzymanym roztworze wynosiło 0,400 mol/dm^3 .

20. Zmieszano 100 cm^3 0,50 M H_2SO_4 ze 100 cm^3 roztworu NaOH uzyskanego przez rozтворzenie 0,850 g metalicznego sodu w 100 cm^3 wody. Obliczyć pH i pCaSO_4 w otrzymanym roztworze.

21. W 200 cm^3 0,0100 M HCl rozтворzono 112 mg stałego CaO . Jakie jest pOH w tym roztworze?

22. Do roztworu zawierającego 10,0 g 92,00-procentowego H_2SO_4 dodano 9,00 g stałego NaOH . Jaki będzie odczyn tego roztworu (obojętny, kwaśny czy alkaliczny)?

23. Zmieszano jednakowe ilości wagowe 1,00-procentowego roztworu HClO_4 i 1,00-procentowego roztworu KOH . Jaki będzie odczyn tego roztworu (obojętny, kwaśny czy alkaliczny)?

24. Rozpuszczono 324 cm^3 gazowego amoniaku, odmierzzonego w temperaturze 294 K i pod ciśnieniem 102 kPa, w 270 cm^3 0,40-procentowego roztworu H_2SO_4 . Jakie jest stężenie molowe jonów wodorowych w otrzymanym roztworze, jeśli jego gęstość wynosi 1,00 g/cm^3 .

25. Zmieszano 250 cm^3 roztworu o gęstości 1,03 g/cm^3 , zawierającego 16,0 g NaOH ze 150 cm^3 10,0-procentowego roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,07 g/cm^3 . Który ze związków pozostanie w nadmiarze i jakie będzie jego stężenie molowe, jeżeli gęstość otrzymanego roztworu wynosiła 1,05 g/cm^3 .

26. Proces otrzymywania kwasu siarkowego metodą kontaktową zachodzi w dwóch etapach z różnymi wydajnościami:



Obliczyć objętość SO_2 , zmierzoną w temperaturze 291 K i pod ciśnieniem 100 kPa, potrzebną do otrzymania 1500 kg 98,0-procentowego H_2SO_4 .

27. Jaka objętość 18,96-procentowego roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,135 g/cm^3 potrzeba jest do zobojętnienia 750 cm^3 roztworu KOH o $\text{pOH} = 1,350$?

28. Do 100 cm^3 2,00 M roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,12 g/cm^3 dodano: 50,0 cm^3 35,0-procentowego roztworu HCl o gęstości 1,18 g/cm^3 , 4,00 g stałego NaOH oraz 250 cm^3 wody. Obliczyć pH roztworu końcowego, jeżeli jego gęstość wynosi 1,08 g/cm^3 .

29. Jakie jest stężenie procentowe kwasu siarkowego ($d = 1,25 \text{ g/cm}^3$), jeżeli po dodaniu 100 cm^3 tego kwasu do 500 cm^3 2,50 M roztworu NaOH ($d = 1,06 \text{ g/cm}^3$) otrzymano roztwór o gęstości 1,10 g/cm^3 i $\text{pOH} = 0,30$?

30. Znaleźć pH roztworu otrzymanego w wyniku reakcji 0,250 dm^3 0,40 M HCl z 1,6 g cynku.

31. Do 150 cm^3 10,00-procentowego roztworu HCl o gęstości 1,05 g/cm^3 dodano 9,807 g metalicznego cynku. Obliczyć pH i stężenie molowe jonów chlorowych w końcowym roztworze.

32. Jaka masa metalicznego glinu trzeba dodać do 300 cm^3 12,00-procentowego roztworu HCl o gęstości 1,060 g/cm^3 , aby wartość pH w roztworze końcowym wynosiła 0,250?

33. Jaka objętością 0,05235 M Na_3PO_4 można całkowicie wytrącić jony Ag^+ z 15,00 cm^3 0,1232 M AgNO_3 ? (założyć, że Ag_3PO_4 nie rozpuszcza się).

34. Próbkę węglanów o masie 1,4785 g zadano 25,0 cm^3 1,00 M HCl . Po zakończeniu reakcji pozostały kwas zobojętniono zużywając 11,25 cm^3 0,1021 M NaOH . Obliczyć zawartość (w %) dwutlenku węgla w próbce.

35. Kawałek czystego sodu o masie 0,254 g wrzuciono do wody, a powstały po zakończeniu reakcji roztwór rozcieńczono do 250 cm^3 . Obliczyć objętość (wartości normalne) wydzielonego wodoru oraz stężenie molowe NaOH .

36. Do 150 cm^3 0,525 M H_2SO_4 wrzuciono 3,375 g metalicznego glinu. Który składnik i w jakiej ilości pozostanie po zakończonej reakcji?

37. Jak zmieni się stężenie jonów OH^- , gdy w 100 cm^3 0,888 M NaOH rozтворzymy 2,027 g glinu?

38. Jaka ilość gazu wydzielili się w trakcie roztopiania 3,750 g miedzi w stężonym kwasie azotowym (produktem jest NO_2), a jaka gdy kwas ten będzie rozcieńczony (produktem jest NO)?

39. 2,145 g azotanu(V) sodu zanieczyszczonego azotanem(III) sodu rozpuszczono w wodzie i zmierzczkowano w środowisku kwaśnym zużywając 2,75 cm^3 0,02035 M KMnO_4 . Obliczyć zawartość (w %) NaNO_2 w preparacie.

40. Roztworzono 1,2356 g stali w kwasie i otrzymany roztwór rozcieńczono w kolbie do 250,0 cm³. Jaka jest zawartość procentowa żelaza w stali, jeśli 25,0 cm³ tego roztworu, po zredukowaniu Fe³⁺ do Fe²⁺ przereagowuje z 34,17 cm³ 0,01250 M KMnO₄ w środowisku kwaśnym?

41. Jakie jest stężenie roztworu KMnO₄ jeśli do utlenienia 0,1122 g arseniku (As₂O₃) w roztworze zakwaszonym H₂SO₄ potrzeba 27,35 cm³ tego roztworu?

42. 10,00 cm³ wody utlenionej (d = 1,00 g/cm³) zakwaszono i dodano nadmiar nadmanganianu potasu (KMnO₄). W wyniku reakcji, której produktami są O₂, Mn²⁺ i H₂O wydzielilo się 76,25 cm³ tlenu (warunki normalne). Obliczyć stężenie procentowe H₂O₂.

43. Jaka objętością 0,04752 M K₂Cr₂O₇ można zastąpić w reakcji utleniania Fe²⁺ w roztworze kwaśnym 25,0 cm³ 0,03392 M KMnO₄?

44. Obliczyć objętość 0,0375 M K₂Cr₂O₇ niezbędną do utlenienia (w środowisku kwaśnym) żelaza zawartego w 1,247 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O.

45. Jaka masa jonów jodkowych zostanie utleniona do jodu (I₂) w wyniku reakcji z 25,00 cm³ 0,1023 M K₂Cr₂O₇ w środowisku kwaśnym?

46. Obliczyć masę hydrazyny (N₂H₄), z którą może przereagować 25,00 cm³ 0,500 M KBrO₃ (produktami są Br⁻, N₂ i H₂O).

R o z d z i a ł 6

STAN RÓWNOWAGI W UKŁADACH GAZOWYCH

6.1. STOPIEŃ PRZEREAGOWANIA

Dla zapisu danej reakcji chemicznej w formie:



reagenty występujące po lewej stronie równania (A, B, ...) umownie będziemy zawsze nazywać substratami, a reagenty występujące po prawej stronie równania (Q, R, ...) produktami, niezależnie od rzeczywistego kierunku przebiegu reakcji.

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

$$\alpha_i = \frac{n_i^*}{n_i^0} = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0} \quad (6.1)$$

gdzie:

n_i^* - liczność i-tego substratu, która przereagowała,

n_i^0 - początkowa liczność i-tego substratu,

n_i - aktualna liczność i-tego substratu.

Jeżeli reakcja przebiega w naczyniu o stałej objętości, wówczas dzieląc licznik i mianownik w równaniu (6.1) przez objętość (V), otrzymuje się:

$$\alpha_i = \frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} \quad (6.2)$$

gdzie:

c_i^0 - początkowe stężenie i-tego substratu, zaś c_i - aktualne stężenie i-tego substratu.

Istnieją reakcje, w których występuje tylko jeden substrat - reakcje dysocjacji:



np.

Jeżeli rozpad substratu (cząsteczek związku chemicznego lub pierwiastka) następuje pod wpływem odpowiednio wysokiej temperatury, to mówimy wówczas o *dysocjacji termicznej*. W tym rozdziale nie będzie się rozpatrywać przypadków jonizacji gazów (oddysocjowania elektronów) pod wpływem temperatury.

Stopień przereagowania substratu w reakcji dysocjacji termicznej nazywa się zwykłym stopniem dysocjacji termicznej.

W wyniku zachodzącej w układzie zamkniętym reakcji chemicznej, w której dla reagentów $\sum \nu_i \neq \sum \nu_j$, ulega zmianie całkowita liczność substancji mieszaniny gazowej (i zmienia się masa molowa mieszaniny). Na przykład, dla dowolnego stopnia przereagowania w reakcji $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $n = \text{const}$ i $M = \text{const}$, natomiast w reakcji $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, $n \neq \text{const}$ i $M \neq \text{const}$.

W miarę wzrostu stopnia przereagowania substratów maleje szybkość powstawania produktów.

Jednocześnie w układzie zachodzi reakcja odwrotna (odtwierzanie substratów). Jej szybkość rośnie w miarę wzrostu ilości każdego z produktów. Gdy szybkości obu reakcji zrównają się, ustala się stan równowagi termodynamicznej. Po osiągnięciu stanu równowagi termodynamicznej stopnie przereagowania nie ulegają dalszym zmianom.

6.2. STAŁA RÓWNOWAGI

Dla układu, w którym zachodzi reakcja np.:



w stanie równowagi termodynamicznej zachodzą w stałej temperaturze następujące relacje:

$$K_p = \frac{\left[\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^0} \right]^2}{\left[\frac{p_{\text{NO}}}{p^0} \right]^2 \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}} = \text{const}, \quad (6.3)$$

$$K_c = \frac{\left[\frac{c_{\text{NO}_2}}{c^0} \right]^2}{\left[\frac{c_{\text{NO}}}{c^0} \right]^2 \cdot \frac{c_{\text{O}_2}}{c^0}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \text{const}, \quad (6.4)$$

gdzie: K_p i K_c - stałe równowagi reakcji, ciśnieniowa i stężeniowa (zależne tylko od temperatury, niezależne od ciśnień i stężeń reagentów),

p_{NO_2} , p_{NO} , p_{O_2} - ciśnienia cząstkowe reagentów w stanie równowagi,
 c_{NO_2} , c_{NO} , c_{O_2} - stężenia molowe reagentów w stanie równowagi,

$[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ - stężenia reagentów w stanie równowagi,

(bezwymiarowe, bo $[i] = \frac{c_i}{c^0}$),

p^0 - ciśnienie standardowe reagentów, przyjęte powszechnie jako równe 101,325 kPa,

c^0 - standardowe stężenie molowe reagentów, przyjmowane powszechnie dla substancji w roztworach jako równe 1 mol/dm³ (z dowolną dokładnością).

Wzory (6.3) i (6.4) można zapisać w postaci:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \cdot p^0, \quad (6.3a)$$

$$K_c = \frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}} \cdot c^0, \quad (6.4a)$$

W zapisie stałej K_p lub K_c dla danej reakcji chemicznej przyjęto, że wielkości odnoszące się do produktów będzie się umieszczać zawsze w liczniku, zaś wielkości odnoszące się do substratów - w mianowniku.

Jeżeli we wzorze (6.4a) podstawimy zamiast stężeń reagentów wyrażenia wynikające z równania stanu gazu doskonałego:

$$c_i = \frac{p_i}{RT},$$

to otrzymuje się następująca zależność między stałymi równowagi K_c i K_p :

$$K_c = \frac{\left[\frac{p_{\text{NO}_2}}{RT} \right]^2}{\left[\frac{p_{\text{NO}}}{RT} \right]^2 \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{RT}} \cdot c^0 = \frac{K_p}{p^0} \cdot (RT c^0); \quad (6.5)$$

$$K_c = K_p \cdot \frac{RT c^0}{p^0} = K_p \cdot \left[\frac{RT c^0}{p^0} \right]^{\Delta n}$$

łatwo zauważyć, że iloraz $\frac{RT c^0}{p^0}$ jest w rozpatrywanej reakcji w potęgę $+1$, co oznacza że w

równaniu rozpatrywanej reakcji różnica (Δn) między sumą współczynników stechiometrycznych substratów a sumą współczynników produktów wynosi:

$$\Delta n = \Delta y_1 - \Delta z_1 = 3 - 2 = +1.$$

Dla innego układu w stanie równowagi, opisanego równaniem:



$$K_p = \frac{\frac{P_{\text{N}_2}}{p^0} \cdot \left[\frac{P_{\text{H}_2}}{p^0} \right]^3}{\left[\frac{P_{\text{NH}_3}}{p^0} \right]^2} = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \cdot \frac{1}{(p^0)^2}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}{c_{\text{NH}_3}^2} \cdot \frac{1}{(c^0)^2} \quad (6.5a)$$

$$K_c = K_p \cdot \left[\frac{RTc^0}{p^0} \right]^{-2}$$

gdź $\Delta n = 2 - 4 = -2$.

Z podanych przykładów widać, że: $K_p = K_c$ tylko wtedy, gdy $\Delta n = 0$.

Stale K_p i K_c można wyrazić jako funkcje stopnia przereagowania (α). Na przykład, dla reakcji dysocjacji termicznej amoniaku ($2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) stała równowagi K_p jest równa:

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \cdot \frac{1}{(p^0)^2} = \frac{x_{\text{N}_2} \cdot p \cdot (x_{\text{H}_2} \cdot p)^3}{(x_{\text{NH}_3} \cdot p)^2} \cdot \frac{1}{(p^0)^2} = \frac{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{NH}_3}^2} \cdot \left[\frac{p}{p^0} \right]^2$$

Chcąc wyznaczyć ułamki molowe reagentów oblicza się licznosci poszczególnych substancji w stanie równowagi korzystając z definicji stopnia przereagowania:

$$\alpha = \frac{n_{\text{NH}_3}^*}{n_{\text{NH}_3}^0} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 - n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3}^0},$$

gdzie:

$n_{\text{NH}_3}^*$ - liczność amoniaku, który przereagował

$n_{\text{NH}_3}^0$ - początkowa liczność amoniaku,

n_{NH_3} - aktualna liczność amoniaku czyli w przypadku osiągnięcia stanu równowagi jego licznosc w stanie równowagi.

W celu usystematyzowania bilansu licznosci reagentów można sporządzić tabelkę, do której wpisuje się kolejno licznosci substancji przed reakcją (A), licznosci substancji, które przereagowały lub powstały w wyniku reakcji (B) oraz licznosci istniejące w stanie równowagi (C).

Oznaczmy początkową licznosc amoniaku jako n^0 . Wówczas tabelkę wypełniamy w następujący sposób:

	NH_3	N_2	H_2	Δn
Było (A)	n^0	-	-	n^0
Przereagowało (B)	$-n^0\alpha$	$+1/2n^0\alpha$	$+3/2n^0\alpha$	
Jest (C)	$n^0(1-\alpha)$	$1/2n^0\alpha$	$3/2n^0\alpha$	$n^0(1+\alpha)$

Kolumna Δn podaje całkowitą licznosc reagentów (przed i po reakcji). Przed reakcją dysocjacji termicznej amoniaku $\Delta n = n^0$, a po reakcji:

$$\Delta n = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} = n^0 - n^0\alpha + \frac{1}{2}n^0\alpha + \frac{3}{2}n^0\alpha$$

$$\Delta n = n^0(1 + \alpha).$$

Ułamki molowe reagentów w stanie równowagi są równe:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{\Delta n} = \frac{n^0(1-\alpha)}{n^0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{\Delta n} = \frac{\alpha}{2(1+\alpha)},$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\Delta n} = \frac{3\alpha}{2(1+\alpha)}.$$

Uwzględniając te zależności w wyrażeniu na stałą K_p i po przekształceniu otrzymuje się:

$$K_p = \frac{27 \alpha^4}{16(1-\alpha)^2} \cdot \left[\frac{p}{p^0} \right]^2 \quad (6.6)$$

Zmiana któregośkolwiek z parametrów, od których zależy stan układu: $c_i(p)$, p , T , może spowodować przesunięcie stanu równowagi, tzn. zmianę poszczególnych α_i .

Zmiany stanu równowagi mogą zachodzić przy zachowaniu nie zmienionych wartości K_p i K_c ($T = \text{const}$), np. przez wprowadzenie do układu reagującego dodatkowych ilości któregośkolwiek z reagentów, lub na skutek zmiany ciśnienia wywieranego na układ w przypadku, gdy w równaniu reakcji $\Delta y_1 \neq \Delta z_1$.

Jeśli reagent jest w fazie stałej to jego ciśnienie cząstkowe lub stężenie molowe jest stałe i jest uwzględnione w wartości K_p lub K_c . W wyrażeniu na K_p lub K_c bierze się wówczas pod uwagę tylko reagenty w fazie gazowej.

6.3. PRZYKŁADY

Przykład 1

Do pustego zbiornika o objętości 3,00 m³ wprowadzono w temperaturze 950 K 1,73 kg SO₂ i 0,672 kg tlenu. Po ustaleniu się stanu równowagi w zbiorniku stwierdzono obecność SO₂, O₂ i 1,441 kg SO₃. Oblicz stałą równowagi K_c dla reakcji 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ w tej temperaturze.

Rozwiązanie

Aby ułatwić sobie obliczenia, można sprządzić tabele, do której wpisuje się licznosci substancji przed reakcją (A), licznosci substancji, które przereagowały lub powstały w reakcji (B) oraz licznosci istniejące w stanie równowagi (C). Należy pamiętać, aby do tabeli wpisywać zawsze licznosci substancji a nie masy czy stężenia (jeżeli objętość reaktora jest stała, to można stężenie molowe przyjąć jako licznosc w jednostce objętości).

Masy cząsteczkowe : SO₂ - 64,07; SO₃ - 80,07 i O₂ - 32,00.

Początkowe licznosci:

$$n_{SO_2} = \frac{1730g}{64,07 g/mol} = 27,00 mol,$$

$$n_{O_2} = \frac{672g}{32,00 g/mol} = 21,00 mol,$$

W stanie równowagi:

$$n_{SO_3} = \frac{1441g}{80,07 g/mol} = 18,00 mol.$$

Kolejność wypełniania tabeli w tym przykładzie wskazują cyfry rzymskie.

	SO ₂	O ₂	SO ₃
Było (A)	I 27,00	I 21,00	I 0
Przereagowało (B)	III -18,00	III -9,00	II +18,00
Jest (C)	IV 9,00	IV 12,00	I 18,00

Po wpisaniu do tabeli danych początkowych (I), wypełnia się to pole środkowego rzędu (II), dla którego w kolumnie są już wypełnione dwa pozostałe, pamiętając, że wartość w rzędzie C dla substratów jest różnicą, a dla produktów - sumą wartości rzędu A i rzędu B. Resztę pól rzędu B wypełnia się (III) zgodnie ze stechiometrią reakcji.

Aby w onawianym przykładzie powstało 18 moli SO₃ musi zostać zużyte 18 moli SO₂ i 9 moli O₂. Wypełnienie pozostałych pól tabeli (IV) nie sprawia już trudności. Stałą równowagi oblicza się

podstawiając do wzoru na K_c podane w rzędzie C wartości dzielone przez objętość reaktora i przez c^o = 1000 mol/m³ = 1 kmol/m³ = 1 mol/dm³ lub równoważne powyższemu wartości liczbowe stężeń reagentów, wyrażonych w mol/dm³:

$$K_c = \frac{\left[\frac{c_{SO_3}}{c^o} \right]^2}{\left[\frac{c_{SO_2}}{c^o} \right]^2 \cdot \frac{c_{O_2}}{c^o}} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{\left[\frac{18,00}{3,00 \cdot 10^3} \right]^2}{\left[\frac{9,00}{3,00 \cdot 10^3} \right]^2 \cdot \left[\frac{12,00}{3,00 \cdot 10^3} \right]} = 1,00 \cdot 10^3$$

Przykład 2

0,497 g jodu znajduje się w naczyniu o objętości 250 cm³. W temperaturze 1500 K ciśnienie w naczyniu jest równe 150 kPa. Obliczyć stopień dysocjacji par jodu (I₂ = 2I) oraz skład mieszaniny w ułamkach molowych.

Rozwiązanie

Można i w tym przypadku sporządzić taką tabelę jak w przykładzie 1, wpisując do niej symbole ogólne. Jeżeli początkową licznosc I₂ oznaczyć jako n^o, wówczas z definicji stopnia przereagowania, α, licznosc przereagowanego I₂ wynosi n^o · α, zaś licznosc powstałego jodu atomowego jest równa 2n^o · α. Kolumna "Σ n_i" podaje całkowitą licznosc substancji w naczyniu.

	I ₂	I	Σ n _i
Było (A)	n ^o	-	n ^o
Przereagowało (B)	-n ^o · α	+2n ^o · α	
Jest (C)	n ^o (1 - α)	2n ^o · α	n ^o (1 + α)

Równanie Clapeyrona dla mieszaniny w stanie równowagi ma postać:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

Wiedząc (tabela¹), że całkowita licznosc mieszaniny w stanie równowagi jest równa:

$$n = n^o(1 + \alpha), \text{ i po podstawieniu } n^o = \frac{m_{I_2}}{M_{I_2}}, \text{ otrzymuje się:}$$

$$p \cdot V = \frac{n_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot (1 + \alpha) \cdot R \cdot T.$$

Stąd:

$$\alpha = \frac{p \cdot V \cdot M_{H_2}}{R \cdot T \cdot n_{H_2}} - 1 = \frac{1,50 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot 253,8 \text{ g/mol}}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 1 \cdot 1500 \text{ K} \cdot 0,497 \text{ g}} - 1 = 0,5356,$$

$$\alpha = 0,536.$$

Ułamki molowe składników mieszaniny wynoszą:

$$x_{H_2} = \frac{n^0(1 - \alpha)}{n^0(1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0,302,$$

$$x_I = 1 - x_{H_2} = 0,698.$$

Przykład 3

Mieszania helu, wodoru i azotu miała początkowo następujący skład objętościowy: He - 53,0%, H_2 - 35,0% i N_2 - 12,0%. W układzie przebiega reakcja syntezy amoniaku. Jaki będzie skład mieszaniny w ułamkach molowych, jeżeli $\alpha_{N_2} = 25,5\%$.

R o z w i ą z a n i e

Dla gazów (idealnych) zawartość składników wyrażona w procentach molowych jest równa zawartości wyrażonej w procentach objętościowych. Jeśli przyjmuje się początkową licznosc mieszaniny równą 100,0 mola, wówczas licznosci składników wyniosą: He - 53,0, H_2 - 35,0 i N_2 - 12,0 mola. Na podstawie współczynników stechiometrycznych równania reakcji: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ można określić licznosci substancji, które przereagowały (powstały):

$$n_{N_2}^* = n_{N_2}^0 \cdot \alpha_{N_2} = 12,0 \text{ mol} \cdot 0,255 = 3,06 \text{ mol},$$

$$n_{H_2}^* = 3 n_{N_2}^* = 3 \cdot 3,06 \text{ mol} = 9,18 \text{ mol},$$

$$n_{NH_3}^* = 2 \cdot n_{N_2}^* = 2 \cdot 3,06 \text{ mol} = 6,12 \text{ mol}.$$

Aby określić licznosci substancji w stanie końcowym można posłużyć się następującą tabelą:

	He	N_2	H_2	NH_3	Σn_i
A	53,0	12,0	35,0	-	100,0
B	-	-3,06	-9,18	+6,12	
C	53,0	8,94	25,82	6,12	93,88

Ułamki molowe w stanie końcowym wyniosą:

$$x_{He} = \frac{53,0}{93,88} = 0,565,$$

$$x_{N_2} = \frac{8,94}{93,88} = 0,0952,$$

$$x_{H_2} = \frac{25,82}{93,88} = 0,275,$$

$$x_{NH_3} = \frac{6,12}{93,88} = 0,0652.$$

Przykład 4

W temperaturze 550 K stała równowagi K_p reakcji $H_2 + I_2 = 2HI$ wynosi 100. Obliczyć ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny, jeśli ciśnienie całkowite gazu w stanie równowagi równe jest 120 kPa, zaś substratem był HI.

R o z w i ą z a n i e

Stała K_p dla reakcji $2HI = H_2 + I_2$ wynosi:

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{I_2}}{(p_{HI})^2} = 1,00 \cdot 10^{-2}.$$

$$p_{H_2} = p_{I_2}.$$

Ponieważ substratem jest HI, licznosci powstałego wodoru i jodu (I_2) będą identyczne i ciśnienie całkowite mieszaniny jest równe:

$$p = p_{H_2} + p_{I_2} + p_{HI} = 2p_{H_2} + p_{HI}.$$

Po uwzględnieniu tych zależności w wyrażeniu na K_p otrzymuje się:

$$\sqrt{K_p} = \pm \frac{p_{H_2}}{p - 2p_{H_2}}$$

Stąd:

$$p_{H_2} = \frac{p \sqrt{K_p}}{1 + 2\sqrt{K_p}} = \frac{120 \text{ kPa} \cdot \sqrt{1,00 \cdot 10^{-2}}}{1 + 2 \cdot \sqrt{1,00 \cdot 10^{-2}}} = 10,0 \text{ kPa}.$$

$$p_{H_2} = p_{I_2} = 10,0 \text{ kPa}, \quad p_{HI} = p - 2p_{I_2} = 100 \text{ kPa}.$$

Przykład 5

Do pustego reaktora o pojemności 0,800 m³ wprowadzono 6,00 mola HI, 2,70 mola H₂ i 3,10 mola I₂, a następnie ogrzano do temperatury 800 K, w której ustalił się stan równowagi. Stała równowagi reakcji 2HI = H₂ + I₂ w tej temperaturze, K_c = 2,37 · 10⁻². Obliczyć stężenia molowe i stopnie przereagowania reagentów, α_i w stanie równowagi.

Rozwiązanie

Mieszana wyjściowa zawiera substraty i produkty i dlatego trudno określić, jaki będzie kierunek reakcji, tj. czy nastąpi rozpad HI na H₂ i I₂, czy też w wyniku reakcji między H₂ i I₂ powstanie HI. Zakładając np., że HI rozpada się, można ułożyć następującą tabelę:

	HI	H ₂	I ₂
Było (A)	6,00	2,70	3,10
Przereagowało (B)	-2x	+x	+x
Jest (C)	6,00 - 2x	2,70 + x	3,10 + x

Stała równowagi dla założonej reakcji jest równa:

$$K_c = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2} = \frac{\left[\frac{n_{H_2}}{V} \right] \cdot \left[\frac{n_{I_2}}{V} \right]}{\left[\frac{n_{HI}}{V} \right]^2} = \frac{n_{H_2} \cdot n_{I_2}}{(n_{HI})^2} = 2,37 \cdot 10^{-2}.$$

Podstawiając dane:

$$\frac{(2,70 + x)(3,10 + x)}{(6,00 - 2x)^2} = 2,37 \cdot 10^{-2}$$

i przekształcając to wyrażenie, otrzymuje się równanie:

$$90,5x^2 + 636,9x + 751,7 = 0$$

$$x^2 + 7,036x + 8,304 = 0$$

którego rozwiązaniami są:

$$x_1 = -1,500 \text{ mol},$$

$$x_2 = -11,07 \text{ mol}.$$

Brak rozwiązania dodatniego wskazuje, że został błędnie założony kierunek reakcji. W rzeczywistości przed ustaleniem się stanu równowagi następuje synteza dodatkowej ilości HI. Spośród otrzymanych dwóch wartości x, rozwiązaniem zadania jest tylko x₁. Z wartości x₂ wynikałoby, że powinno przereagować ponad czterokrotnie więcej H₂, niż go było przed reakcją. Stężenia reagentów w stanie równowagi wynoszą więc:

$$c_{HI} = \frac{(6,00 + 2 \cdot 1,50) \text{ mol}}{0,800 \text{ m}^3} = 11,25 \text{ mol/m}^3,$$

$$c_{H_2} = \frac{(2,70 - 1,50) \text{ mol}}{0,800 \text{ m}^3} = 1,50 \text{ mol/m}^3,$$

$$c_{I_2} = \frac{(3,10 + 1,50) \text{ mol}}{0,800 \text{ m}^3} = 2,00 \text{ mol/m}^3,$$

zaś stopnie przereagowania substratów:

$$\alpha_{H_2}^* = \frac{n_{H_2}^*}{n_{H_2}^0} = \frac{1,50}{2,70} = 0,556,$$

$$\alpha_{I_2} = \frac{1,50}{3,10} = 0,484.$$

Przykład 6

W temperaturze 700 K i pod ciśnieniem 1400 kPa stopień dysocjacji dwutlenku azotu na azot i tlen jest równy 25,3%. Obliczyć masę molową powstałej mieszanki gazowej oraz stałe równowagi K_p i K_c dla reakcji: 2NO₂ = 2NO + O₂ w tej temperaturze.

Rozwiązanie

Należy ułożyć tabelę w sposób podany w przykładzie 2. Zgodnie ze stechiometrią reakcji z n^o moli NO₂ powstanie n^o moli NO i 0,5 n^o moli tlenu.

	NO ₂	NO	O ₂	Σn _i
A	n ^o	-	-	n ^o
B	-n ^o · α	+n ^o · α	+ $\frac{n^o \cdot \alpha}{2}$	
C	n ^o (1 - α)	n ^o · α	$\frac{n^o \cdot \alpha}{2}$	$n^o(1 + \frac{\alpha}{2})$

Ułamki molowe reagentów są równe:

$$x_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{\sum n_i} = \frac{n^o(1 - \alpha)}{n^o(1 + \frac{\alpha}{2})} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} = \frac{1 - 0,253}{1 + \frac{0,253}{2}} = 0,6631,$$

$$x_{NO} = \frac{n_{NO}}{\sum n_i} = \frac{n^o \cdot \alpha}{n^o(1 + \frac{\alpha}{2})} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} = 0,2246,$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{\sum n_i} = \frac{n^o \cdot \frac{\alpha}{2}}{n^o(1 + \frac{\alpha}{2})} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}} = 0,1123.$$

Masa molowa mieszaniny jest równa:

$$M = x_{NO_2} \cdot M_{NO_2} + x_{NO} \cdot M_{NO} + x_{O_2} \cdot M_{O_2} = 0,6631 \cdot 46,01 + 0,2246 \cdot 30,01 + 0,1123 \cdot 32,00 = 40,84 \text{ g/mol},$$

$$M = 40,8 \text{ g/mol}.$$

$$K_p = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{NO_2}^2 \cdot p^o} = \frac{x_{NO}^2 \cdot x_{O_2}}{x_{NO_2}^2} \cdot \frac{p}{p^o} =$$

$$= \frac{0,2246^2 \cdot 0,1123 \cdot 1400}{0,6631^2 \cdot 101,3} = 0,1780, \quad K_p = 0,178.$$

$$K_c = K_p \cdot \frac{p^o}{RT c^o} =$$

$$= \frac{0,1780 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 700 \text{ K} \cdot 1000 \text{ mol/m}^3} = 3,098 \cdot 10^{-3},$$

$$K_c = 3,10 \cdot 10^{-3}.$$

Przykład 7

Stale równowagi K_p niżej wymienionych reakcji w temperaturze 3000 K są równe:

- (1) H₂O = 2H + O K_{p1} = 1,22 · 10⁻⁴
- (2) HCl = H + Cl K_{p2} = 1,68 · 10⁻²
- (3) O₂ = 2O K_{p3} = 1,26 · 10⁻²
- (4) Cl₂ = 2Cl K_{p4} = 89,9

Obliczyć stałą równowagi K_c reakcji 4HCl + O₂ = 2H₂O + 2Cl₂ w temperaturze T = 3000 K, pod ciśnieniem p = 403 kPa.

Rozwiązanie

Równanie reakcji 4HCl + O₂ = 2H₂O + 2Cl₂ można uzyskać przez odpowiednie zsumowanie równań reakcji (1) - (4). Stałą K_p rozważanej reakcji można wyrazić za pomocą stałych równowag reakcji (1) - (4), a następnie, korzystając z zależności między K_p i K_c reakcji sumarycznej, wyznaczyć stałą K_c. Stałe równowagi K_p wymienionych reakcji są równe:

$$K_{p1} = \frac{p_H^2 p_O}{p_{H_2O}} (p^o)^{-2}, \quad K_{p2} = \frac{p_H p_{Cl}}{p_{HCl}} (p^o)^{-1},$$

$$K_{p3} = \frac{p_O^2}{p_{O_2}} (p^o)^{-1}, \quad K_{p4} = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}} (p^o)^{-1},$$

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^2 p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4 p_{O_2}} \cdot p^o.$$

Z wyrażen na K_{p1}, K_{p2}, K_{p3}, K_{p4} wyznaczamy ciśnienia cząstkowe reagentów wchodzących w skład reakcji sumarycznej (p_{H₂O}, p_{Cl₂}, p_{HCl}, p_{O₂}) i podstawiamy do wyrażenia na K_p:

$$p_{H_2O} = \frac{p_H^2 p_O}{K_{p1}} (p^\circ)^{-2}, \quad p_{HCl} = \frac{p_H p_{Cl}}{K_{p2}} (p^\circ)^{-1},$$

$$p_{O_2} = \frac{p_O^2}{K_{p3}} (p^\circ)^{-1}, \quad p_{Cl_2} = \frac{p_{Cl}^2}{K_{p4}} (p^\circ)^{-1}.$$

$$K_p = \left[\frac{p_H^2 p_O}{K_{p1}} (p^\circ)^{-2} \right]^2 \cdot \left[\frac{p_{Cl}^2}{K_{p4}} (p^\circ)^{-1} \right]^2 (p^\circ)^{-1} = \left[\frac{p_H p_{Cl}}{K_{p2}} (p^\circ)^{-1} \right]^4 \cdot \left[\frac{p_O}{K_{p3}} (p^\circ)^{-1} \right]^2$$

$$= \frac{K_{p2}^4 \cdot K_{p3}^2}{K_{p1}^2 \cdot K_{p4}^2} = \frac{(1,68 \cdot 10^{-2})^4 \cdot 1,26 \cdot 10^{-2}}{(1,22 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (89,9)^2} = 8,343 \cdot 10^{-6}.$$

Zależność między K_c a K_p (wzór 6.5) dla reakcji sumarycznej jest następująca:

$$K_c = K_p \cdot \left[\frac{RT}{p^\circ} \right]^{(3-4)} = K_p \cdot \frac{RT}{p^\circ}.$$

Stąd:

$$K_c = 8,343 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 3000 \text{ K} \cdot 1,000 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3}{1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2},$$

$$K_c = 2,05 \cdot 10^{-3}.$$

6.4. ZADANIA

1. W reaktorze w temperaturze 800 K znajduje się mieszanina gazów NO_2 , NO i O_2 . W stanie równowagi stężenia tych gazów wynoszą: NO_2 - 24,0 mol/m³, NO - 25,0 mol/m³ i O_2 - 30,0 mol/m³. Obliczyć stałą K_c reakcji:

- $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$,
- $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$,
- $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{NO}_2$.

2. W reaktorze znajduje się mieszanina złożona z N_2 , H_2 i NH_3 . Ciśnienia cząstkowe reagentów w stanie równowagi są równe N_2 - 305 MPa, H_2 - 6,89 MPa i NH_3 - 213 MPa. Obliczyć stałą K_p reakcji $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$.

3. W temperaturze 1000 K, w której ustalili się stan równowagi między reagentami, w reaktorze o pojemności 4,00 m³ znajduje się 336,1 g tlenku węgla, 28,22 g wodoru, 72,06 g pary wodnej i 480 g węgla. Obliczyć stałą równowagi K_c dla reakcji $\text{C}_{stały} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ w tej temperaturze.

4. Wyprowadzić zależność między stałymi K_p i K_c dla reakcji $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

5. Przedstawić stosunek stałej K_p do stałej K_c jako funkcję temperatury dla reakcji:



6. Podać związek między stałymi K_p i K_c dla reakcji $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$.

7. Wyprowadzić zależność między stałymi K_c i K_p dla reakcji $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$.

8. Mieszaninę 20,5 mola CO_2 i 89,0 g H_2 ogrzano do temperatury 700 K, w której ustalili się stan równowagi procesu: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$. Stwierdzono, że w stanie równowagi mieszanina zawiera 13,2 mola CO_2 . Obliczyć stałą K_c tej reakcji oraz stopnie przereagowania (α) reagentów.

9. Do naczynia o objętości 5,00 dm³ zawierającego 0,1100 mola chloru dodano 6,179 g PCl_3 i ogrzano do 500 K. Po ustaleniu się stanu równowagi reakcji $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ (wszystkie reagenty w tej temperaturze są gazami) w naczyniu pozostało 1,291 g nieprzereagowanego PCl_3 . Obliczyć stałą równowagi K_c tej reakcji w temperaturze 500 K.

10. Do pustego zbiornika wpuszczono ogrzane do wysokiej temperatury 80,0 mola NO i 90,0 mola O_2 . Mieszanina nieprzereagowanych NO i O_2 oraz powstałych 26,0 moli NO_2 w temperaturze 800 K wywiera na ścianę zbiornika ciśnienie 102,3 kPa. Obliczyć stałą równowagi K_p dla reakcji $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ w tej temperaturze.

11. W pewnym momencie reakcji $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ zachodzącej w reaktorze w 1100 K stężenia reagentów są równe: CH_4 - 30 mol/m³, H_2O - 80 mol/m³, H_2 - 30 mol/m³ i CO - 10,5 mol/m³. Po ustaleniu się stanu równowagi stężenie CO w reaktorze wynosi 30,5 mol/m³. Obliczyć stałą równowagi K_c tej reakcji w temperaturze 1100 K.

12. Do reaktora wprowadzana jest mieszanina gazów pod ciśnieniem 1,23 MPa, złożona z 70% (mol) HCl i 30% (mol) O_2 . W aparaturze w temperaturze 900 K ustala się stan równowagi

reakcji $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$. Mieszanina gazów wychodząca z aparatury zawiera 27,3% (mol) Cl_2 . Obliczyć stałą równowagi K_c tej reakcji w 900 K.

13. Do zbiornika o pojemności 85,0 dm³ wprowadzono 5,00 mola H_2 , 8,00 mola HI i 4,00 mola I_2 i ogrzano do temperatury 780 K. Stała równowagi reakcji $H_2 + I_2 = 2HI$ w tej temperaturze - $K_c = 44,0$. Obliczyć stężenia reagentów w stanie równowagi.

14. W temperaturze 1350 K przebiega następująca reakcja: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$. W reaktorze o objętości 25,0 dm³ znajdowało się początkowo 180,2 g H_2O i 160,4 g CH_4 . Obliczyć stężenia reagentów w stanie równowagi, jeśli w tej temperaturze stała równowagi $K_c = 3,00$.

15. W temperaturze 1120 K stała równowagi reakcji $2NO_2 = 2NO + O_2$, $K_c = 3,16$, zaś stężenie równowagowe NO_2 jest równe 1,00 kmol/m³. Substratem był czysty NO_2 . Obliczyć początkowe stężenie NO_2 oraz stężenia równowagowe NO i O_2 , jeśli reakcja przebiegała w stałej objętości.

16. Obliczyć procentowy (% obj.) skład mieszaniny gazów w stanie równowagi reakcji $C_{(stały)} + CO_2 = 2CO$, jeśli ciśnienie całkowite mieszaniny gazów równe jest 510 kPa, zaś stała równowagi $K_p = 4,19$.

17. Ogrzany powyżej temperatury 333 K stały węgiel amonu rozkłada się według równania: $(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$. Obliczyć stałą K_p reakcji, jeśli ciśnienie mieszaniny gazów powstałych w wyniku rozkładu w temperaturze 420 K, wynosi 100 kPa.

18. Mieszaninę zawierającą azot i wodór w stosunku molowym 1 : 3 ogrzano pod ciśnieniem 500 kPa do temperatury 530 K i stwierdzono, że po ustaleniu się stanu równowagi w procesie: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ułamek molowy amoniaku $x_{NH_3} = 0,183$. Obliczyć ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny w stanie równowagi.

19. Obliczyć ciśnienie w reaktorze, w którym w stanie równowagi termodynamicznej znajduje się mieszanina gazów zawierająca: 4,32 mola B_2H_6 , 3,47 mola BBr_3 i 7,81 mola B_2H_6 . Stała równowagi reakcji $6B_2H_6Br = 2BBr_3 + 5B_2H_6$ w temperaturze panującej w reaktorze - $K_p = 1,91$.

20. W temperaturze 550 K pod ciśnieniem 295 kPa stopień dysocjacji amoniaku $\alpha = 0,835$. Obliczyć ciśnienie, jakie jest potrzebne, by zmniejszyć stopień dysocjacji o 45,0% podanej wartości.

21. Mieszanina gazów zawiera 60,0% (obj.) CO , a resztę stanowi para wodna. Po

podgrzaniu do temperatury 1097 K w wyniku reakcji $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ przereagowało 48,0% (obj.) wyjściowej mieszaniny. Obliczyć stałą równowagi K_p dla tej reakcji.

22. Mieszanina zawiera w stanie równowagi 24,0 mola HI , 2,18 mola H_2 i 4,75 mola I_2 . Obliczyć na podstawie tych danych jaki byłby, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, stopień dysocjacji czystego HI .

23. Zmieszano 4,147 kg N_2 i 0,520 kmol H_2 . W warunkach doświadczenia stopień przereagowania azotu ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$), $\alpha_{N_2} = 27,0\%$. Obliczyć na podstawie tych danych jaki byłby, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, stopień dysocjacji czystego NH_3 .

24. SO_3 dysocjuje w wyższych temperaturach zgodnie z równaniem $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$. Stopień dysocjacji trójlenku siarki w temperaturze 1000 K pod ciśnieniem 200 kPa wynosi 0,470. Obliczyć stałe K_c i K_p tej reakcji.

25. Do reaktora wprowadzono 235 g bromu Br_2 , który w temperaturze 1830 K zdysocjował w 31,5% zgodnie z równaniem: $Br_2 = 2Br$. W tej temperaturze stała równowagi $K_p = 1,60$. Obliczyć ciśnienia cząstkowe Br_2 i Br w reaktorze.

26. Stała równowagi reakcji $I_2 = 2I$ w temperaturze 1690 K, $K_p = 6,29$. Obliczyć, jaka objętość zajmuje 25,4 g jodu w tej temperaturze pod ciśnieniem 100 kPa.

27. Do zamkniętego naczynia wprowadzono 31,98 g jodowodoru i ogrzano do temperatury 860 K. Stała równowagi reakcji $2HI = H_2 + I_2$ w tej temperaturze, $K_p = 0,0269$. Obliczyć stężenia reagentów w stanie równowagi, jeżeli ciśnienie w naczyniu wynosi 95,0 kPa.

28. W naczyniu, w którym utrzymuje się stałe ciśnienie równe 100 kPa, ogrzano fosgen $COCl_2$ do temperatury 860 K. W tej temperaturze stała równowagi reakcji $COCl_2 = CO + Cl_2$ $K_p = 3,00$. Obliczyć ciśnienia cząstkowe reagentów oraz skład mieszaniny w procentach wagowych w stanie równowagi.

29. W temperaturze 1800 K pod ciśnieniem 103 kPa chlor cząsteczkowy jest zdysocjowany w 15,5% na atomy ($Cl_2 = 2Cl$). Obliczyć gęstość bezwzględna tej mieszaniny.

30. Średnia masa molowa mieszaniny gazów powstałej w wyniku dysocjacji amoniaku ($2NH_3 = N_2 + 3H_2$) równa jest 10,0 g/mol. Obliczyć stopień dysocjacji NH_3 oraz stężenia reagentów w stanie równowagi w ułamkach molowych.

31. W naczyniu zamkniętym tokien znajduje się gazowy Br_2 , który w wyższych temperaturach dysocjuje według równania: $Br_2 = 2Br$. Stopień dysocjacji bromu $\alpha = 50,3\%$, zaś

gęstość tej mieszaniny gazowej pod ciśnieniem 195 kPa jest równa $1,312 \text{ kg/m}^3$. Obliczyć temperaturę mieszaniny.

32. Obliczyć, jaką objętość zajmie $111,5 \text{ g}$ jodu w temperaturze 1500 K i pod ciśnieniem 117 kPa , jeśli stopień dysocjacji jodu w tych warunkach wynosi $49,5\%$.

33. Do reaktora o pojemności $25,0 \text{ dm}^3$ wprowadzono $10,0 \text{ mola N}_2$ i $15,0 \text{ mola H}_2$, a następnie ogrzano do temperatury 700 K . W tej temperaturze uścił się stan równowagi procesu: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Obliczyć stężenia N_2 , H_2 i NH_3 w ułamkach molowych w stanie równowagi oraz K_c i K_p , jeśli stopień przereagowania azotu $\alpha_{\text{N}_2} = 12,7\%$.

34. Mieszanka gazów zawiera jednakowe ilości SO_2 , O_2 i Ar. Obliczyć skład mieszaniny w procentach objętościowych, jeśli po podgrzaniu do temperatury 1030 K $50,0\%$ SO_2 przereagowało na SO_3 . Jakie jest ciśnienie całkowite mieszaniny, jeśli ciśnienie cząstkowe argonu w stanie równowagi wynosi $50,5 \text{ kPa}$?

35. Do naczynia wprowadzono $4,00 \text{ mola Ar}$, $2,00 \text{ mola SO}_2$ i $4,00 \text{ mola O}_2$. Po ustaleniu się równowagi w procesie tworzenia SO_3 ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$) ułamek molowy argonu jest równy $0,4138$. Obliczyć stopień przereagowania dwutlenku siarki i tlenu.

36. Obliczyć stałe K_p i K_c reakcji $\text{CO}_2 = \text{C}_{(\text{graf})} + \text{O}_2$ przebiegającej w temperaturze 6000 K pod ciśnieniem 101 kPa , jeśli w tej temperaturze dla reakcji $\text{CO}_2 = \text{C}_{(\text{graf})} + 2\text{O}$ $K_p = 12,60$, a dla reakcji $\text{O}_2 = 2\text{O}$ $K_p = 38,3$.

37. W temperaturze 1530 K stała dysocjacji termicznej wody ($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) - $K_p = 7,62 \cdot 10^{-12}$, zaś stała dysocjacji CO_2 ($2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$) - $K_p = 5,55 \cdot 10^{-11}$. Obliczyć stałą K_c reakcji $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ w tej temperaturze.

R o z d z i a ł 7

ZBIÓR ZADAŃ SPRAWDZAJĄCYCH I

1. Jaka jest liczność siarczanu miedzi w roztworze otrzymanym przez zmieszanie $2,00 \text{ dm}^3$ $12,0\%$ -procentowego roztworu CuSO_4 o gęstości $1,131 \text{ Mg/m}^3$ i $3,00 \text{ dm}^3$ roztworu CuSO_4 o ułamku molowym wody $0,9940$ i gęstości $1,043 \text{ g/cm}^3$?

2. Obliczyć jaką objętość $0,120 \text{ M}$ roztworu NaOH należy dodać do 600 cm^3 $2,00\%$ -procentowego roztworu KOH ($d = 1,016 \text{ g/cm}^3$), aby otrzymać roztwór w którym $\text{pOH} = 0,600$? Założyć addytywność objętości.

3. Ile razy rozcieńczyć $25,0\%$ -procentowy roztwór kwasu siarkowego o gęstości $1,175 \text{ g/cm}^3$ aby otrzymać roztwór w którym ułamek molowy wody wynosi $0,990$ a gęstość roztworu $d = 1,015 \text{ g/cm}^3$?

4. Zmieszano 100 cm^3 $0,200 \text{ M}$ roztworu H_2SO_4 o gęstości $1,090 \text{ g/cm}^3$ z $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu tego kwasu o nieznanym stężeniu i gęstości $1,020 \text{ g/cm}^3$. W wyniku zmieszania otrzymano roztwór o gęstości $1,040 \text{ g/cm}^3$, którego $\text{pH} = 0,487$. Obliczyć pH dodanego roztworu H_2SO_4 ($d = 1,020 \text{ g/cm}^3$).

5. 200 g roztworu chlorku potasu, w którym ułamek wagowy soli wynosił $0,120$, dodano do 100 cm^3 $3,00 \text{ M}$ roztworu chlorku potasu o gęstości $1,133 \text{ g/cm}^3$. Otrzymany roztwór zmieszano ze 150 cm^3 roztworu tej samej soli o gęstości $1,097 \text{ g/cm}^3$, w którym ułamek molowy KCl wynosił $0,041$. Obliczyć stężenie molowe chlorku potasu w roztworze końcowym wiedząc, że jego gęstość wynosiła $1,100 \text{ g/cm}^3$.

6. Obliczyć pH wodnego roztworu H_2SO_4 o gęstości $1,015 \text{ g/cm}^3$ wiedząc, że ułamek molowy wody w tym roztworze $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9950$.

7. Do 200 cm^3 $10,0\%$ -procentowego roztworu KOH o gęstości $1,090 \text{ g/cm}^3$ dodano pewną objętość wody. Otrzymano roztwór o gęstości $1,030 \text{ g/cm}^3$, w którym $\text{pOH} = 0,250$. Obliczyć objętość dodanej wody ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g/cm}^3$).

8. Obliczyć pCl w wodnym roztworze CaCl_2 o gęstości $1,02 \text{ g/cm}^3$ wiedząc, że ułamek molowy wody w tym roztworze $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9940$.

9. Do 200 cm³ roztworu kwasu solnego o gęstości 1,008 g/cm³ dodano 10,0 cm³ 20,0-procentowego roztworu HCl o gęstości 1,100 g/cm³. Otrzymano roztwór o gęstości 1,020 g/cm³ w którym pH wynosiło 0,087. Obliczyć stężenie molowe początkowego roztworu HCl.

10. Do 50,0 cm³ 10,50-procentowego roztworu H₂SO₄ o gęstości 1,07 Mg/m³ dodano pewną objętość 0,100 M NaOH (d = 1,00 Mg/m³). Jaka była objętość dodanej zasady, jeżeli otrzymano roztwór o pH = 0,301 i gęstości 1,03 Mg/m³?

11. Obliczyć stężenie procentowe kwasu siarkowego (d = 1,35 g/cm³), jeżeli po dodaniu 50,0 cm³ tego kwasu do 500 cm³ 2,50 M roztworu wodorotlenku sodu (d = 1,06 g/cm³) otrzymano roztwór o gęstości 1,10 g/cm³ i pOH = 0,301.

12. Jaka masę metalicznego glinu należy dodać do 250,0 cm³ 15,0-procentowego roztworu HCl o d = 1,060 g/cm³, aby wartość pH w końcowym roztworze wynosiła 0,349?

13. Jaka objętość wody siarkowodorowej (0,10 M H₂S) jest potrzebna do wytrącenia bismutu z 250 g (0,250 dm³) 2,0-procentowego roztworu BiCl₃. Przyjąć, że Bi₂S₃ jest całkowicie nierozpuszczalny w końcowym roztworze.

14. Podczas roztrawiania 0,4234 g stopu glinu i cynku w kwasie solnym wydzieliło się 0,322 dm³ wodoru, odmierzonego w 298 K pod ciśnieniem 100 kPa. Obliczyć zawartości obu metali w procentach wagowych i molowych.

15. Dobrac współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



Obliczyć, jaka masa KMnO₄ przereagowała, jeśli w wyniku reakcji wydzieliło się 112 cm³ gazowego CO₂ (objętość mierzono w temperaturze 293 K i pod ciśnieniem 110 kPa).

16. Jaka objętość 15,00-procentowego roztworu H₂SO₄ o gęstości 1,105 g/cm³ jest potrzebna do zobojętnienia 225 cm³ roztworu NaOH, którego pOH = 0,125.

17. Mieszanka soli AgCl i Ag₂SO₄ zawiera 71,50 % wag. Ag. Obliczyć zawartość AgCl i Ag₂SO₄ w mieszaninie w procentach wagowych i molowych.

18. Dobrac współczynniki reakcji: H₂S + H₂SO₃ = S + H₂O. Obliczyć jaką objętość 1,50-procentowego roztworu H₂SO₃ (d = 1,00 g/cm³) zużyto w tej reakcji, jeśli otrzymano 0,06412 g siarki. Reakcja przebiega z wydajnością 90,0%.

19. Do 125 cm³ 12,0-procentowego roztworu kwasu siarkowego (H₂SO₄) o gęstości 1,100

g/cm³ dodano pewną objętość 0,275 M roztworu NaOH (d = 1,050 g/cm³). Jaka była objętość dodanego NaOH, jeśli w końcowym roztworze pOH = 0,986, a gęstość d = 1,060 g/cm³?

20. Mieszankę węglanów wapnia i magnezu (CaCO₃ i MgCO₃) o masie 1,0045 g wyprazono do tlenków CaO i MgO. Masa otrzymanej mieszaniny tlenków wynosi 0,5184 g. Obliczyć zawartość węglanów wapnia i magnezu w mieszaninie (% wag.).

21. Uzupełnić współczynniki reakcji: $Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O$.

Jaka objętość gazowego chloru (w warunkach normalnych) przereaguje z wodorotlenkiem wapnia zawartym w 600 cm³ roztworu Ca(OH)₂ o pOH = 0,888? Przyjąć 100 %-ową wydajność reakcji.

22. Mieszanka węglanów lantanu i wapnia, La₂(CO₃)₃ i CaCO₃ traci przy prażeniu 40,0% swojej masy. Obliczyć zawartość węglanu lantanu i węglanu wapnia w procentach molowych i wagowych.

23. Do 100,0 cm³ 15,0-procentowego roztworu NaOH o gęstości 1,200 g/cm³ dodano pewną objętość 0,300 M roztworu H₂SO₄ o gęstości 1,100 g/cm³. W wyniku zmieszania powstał roztwór o gęstości 1,130 g/cm³ i pH = 1,470. Jaka objętość kwasu siarkowego dodano do roztworu NaOH?

24. Obliczyć masę próbki metalicznego glinu, którego całkowicie rozтворzenie w 150 cm³ 0,200 M roztworu HCl spowodowało zmianę pH roztworu do wartości pH = 1,895. Objętość roztworu nie uległa zmianie.

25. Pewną objętość kwasu siarkowego o pH = 0,259 i gęstości 1,020 g/cm³ dodano do 125 cm³ 18,0-procentowego roztworu KOH o gęstości 1,120 g/cm³. Otrzymano roztwór o pOH = 0,909 i gęstości 1,040 g/cm³. Obliczyć objętość roztworu kwasu.

26. Na przeprowadzenie do roztworu 6,698 g proszku, zawierającego metaliczny cynk oraz jego tlenek (ZnO) zużyto 100 cm³ 2,000 M roztworu HCl. Obliczyć zawartość Zn i ZnO w proszku (w % wag.). Jaka objętość gazowego wodoru (w warunkach normalnych) wydzieliła się w tej reakcji?

27. Zmieszano 50,0 cm³ 11,3-procentowego roztworu kwasu solnego (d₁ = 1,060 g/cm³), 100 cm³ 0,525 M Ca(OH)₂ (d₂ = 1,050 g/cm³) i 100 cm³ wody (d₃ = 1,000 g/cm³). Obliczyć pH roztworu końcowego, jeśli jego gęstość wynosi 1,040 g/cm³.

28. Z 0,5860 g mieszaniny tlenków miedzi i ołowiu (CuO, PbO), po przeprowadzeniu w siarczki otrzymano 0,6618 g mieszaniny CuS i PbS. Obliczyć skład procentowy mieszaniny tlenków.

29. Do 200 cm³ wody ($d_1 = 1,000 \text{ g/cm}^3$) dodano 3,50 g stałego NaOH i 50,00 cm³ 1,110 M roztworu H_2SO_4 ($d_2 = 1,100 \text{ g/cm}^3$). Obliczyć pH otrzymanego roztworu, jeśli jego gęstość wynosi 1,050 g/cm³.

30. Z 0,6887 g stopu magnezu z wapniem, po rozтворzeniu i przeprowadzeniu w siarczany, otrzymano 2,9248 g mieszaniny MgSO_4 i CaSO_4 . Obliczyć skład procentowy stopu.

31. Uzupełnić współczynniki reakcji: $\text{Al} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2$. Obliczyć masę glinu, który uległ rozтворzeniu w 200 cm³ 13,0-procentowego roztworu KOH o gęstości 1,100 g/cm³, jeśli w wyniku tej reakcji wydzielilo się 3,50 dm³ wodoru. Objętość wodoru zmierzono w warunkach normalnych.

32. Jaka objętość roztworu NaOH o $p\text{eOH} = 0,227$ należy dodać do 12,0 cm³ 20,0-procentowego roztworu H_2SO_4 , aby całkowicie zobojętnić kwas? Gęstość roztworu kwasu $d = 1,100 \text{ g/cm}^3$.

33. Do całkowitego rozтворzenia 4,124 g mieszaniny CaO i CaCO_3 zużyto 200,0 cm³ 0,5000 M roztworu HCl. Obliczyć skład mieszaniny w procentach wagowych.

34. Do 300,0 cm³ 0,525 M roztworu HCl wtrzucono 0,6150 g metalicznego glinu. Obliczyć jaką objętość zajmie w temperaturze 295 K i pod ciśnieniem 105 kPa wódz wydzielony w reakcji rozтворzania glinu (zakładając 100%-ową wydajność reakcji). Jaka jest wartość pH roztworu po reakcji, jeśli jego objętość nie uległa zmianie?

35. W naczyniu o objętości 5,00 dm³ znajdował się czysty PCl_3 pod ciśnieniem 1200 kPa w temperaturze 720 K. Do naczynia wprowadzono 14,18 g chloru. Po ustaleniu się stanu równowagi reakcji: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ (720 K, wszystkie reagenty w stanie gazowym) stwierdzono, że stopień przereagowania chloru wyniósł 75,0 %. Obliczyć stałą K_c tej reakcji.

36. W naczyniu znajduje się gazowy brom, który dysocjuje zgodnie z reakcją: $\text{Br}_2 = 2\text{Br}$. W temperaturze 1500 K i pod ciśnieniem 220 kPa stopień dysocjacji wynosi 52,0%. Obliczyć ułamki molowe reagentów w stanie równowagi oraz stałą K_p reakcji.

37. Do reaktora o objętości 150 m³ wprowadzono 5,00 kmoli azotu i 6,00 kmoli wodoru. Mieszanie gazów ogrzano do temperatury 800 K, w której ustalił się stan równowagi reakcji: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Obliczyć K_p reakcji syntetyz amoniaku w tej temperaturze, jeżeli wiadomo, że stopień przereagowania azotu $\alpha_{\text{N}_2} = 25,00 \%$.

38. W temperaturze 1500 K i pod ciśnieniem 103,0 kPa chlor cząsteczkowy dysocjuje wg reakcji: $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$. Stała równowagi reakcji w tych warunkach ciśnienia i temperatury,

$K_p = 0,09362$. Obliczyć stopień dysocjacji chloru cząsteczkowego na atomowy w tych samych warunkach.

39. Do zbiornika o objętości 0,800 m³ wprowadzono 8,00 moli wodoru i 8,00 moli jodu. Mieszanie ogrzano do temperatury 700 K. W tej temperaturze stała równowagi reakcji: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, $K_p = 16,00$. Obliczyć stężenia molowe reagentów w stanie równowagi.

40. W temperaturze 800 K i pod ciśnieniem 150 kPa stopień dysocjacji jodu cząsteczkowego na atomowy $\alpha_{\text{I}_2} = 21,0\%$. Obliczyć gęstość mieszaniny gazów powstałej w wyniku reakcji: $\text{I}_2 = 2\text{I}$ w temperaturze 800 K.

41. W naczyniu o objętości 10,00 dm³ znajdował się czysty gazowy PCl_3 pod ciśnieniem 1200 kPa w temperaturze 750 K. Do naczynia wprowadzono 28,36 g chloru. Po ustaleniu się stanu równowagi reakcji: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ (wszystkie reagenty w temperaturze 750 K są w stanie gazowym) stwierdzono, że stopień przereagowania chloru wyniósł 70,0%. Obliczyć stałą K_c tej reakcji.

42. Do zbiornika o objętości 50,0 dm³ wprowadzono 3,00 mole wodoru (H_2) i 3,00 mole jodu (I_2) i ogrzano do temperatury 800 K. Stała równowagi reakcji: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ w tej temperaturze, $K_c = 49,0$. Obliczyć stężenia molowe reagentów w stanie równowagi.

43. W temperaturze 900 K i pod ciśnieniem 120 kPa stopień dysocjacji termicznej trójtlenku siarki wg reakcji: $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ wynosi 45,0%. Obliczyć objętość, jaką w tych warunkach zajmie 320,24 g SO_3 .

DYSOCJACJA ELEKTROLITÓW. AKTYWNOŚĆ

Elektrolitami nazywamy związki (kwasy, zasady i sole), które rozpuszczone w rozpuszczalnikach polarnych (tzn. takich, których cząsteczki mają charakter dipoli elektrycznych) rozpadają się na jony, czyli ulegają dysocjacji elektrycznej. Na skutek obecności w roztworach elektrolitów cząstek naładowanych elektrycznie (jonów), roztwory te przewodzą prąd elektryczny.

W stanie nierozpuszczonym w temperaturze pokojowej tylko niektóre elektrolity przewodzą prąd elektryczny, większość z nich jest izolatorami. W wyższych temperaturach, a szczególnie w stanie stopionym, przewodnictwo elektrolitów jest duże. We wszystkich tych przypadkach przewodnictwo ma charakter jonowy.

Elektrolity mogą ulegać dysocjacji całkowite lub częściowo. W zależności od rodzaju elektrolitu, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury, stężenia roztworu i obecności w roztworze innych elektrolitów dany elektrolit może mieć różny stopień dysocjacji. **Stopień dysocjacji jest to stopień przereagowania substratu w reakcji typu $A = B + C$** (porównaj wzór (6.1), str. 93).

Stopień dysocjacji elektrycznej (α), jest to stosunek liczności tej części elektrolitu, która ulega dysocjacji (n^), do całkowitej liczności elektrolitu w roztworze (n^0).*

Dla elektrolitu dysocjującego zgodnie z równaniem:



$$\alpha_{KtAn} = \frac{n_{KtAn}^*}{n_{KtAn}^0} = \frac{n_{Kr^+}^0 - n_{KtAn}^r}{n_{KtAn}^0} \quad (8.2)$$

gdzie n_{KtAn}^0 oznacza równowagową licznosc niedysocjowanych cząsteczek $KtAn$.

Ponieważ zmiany stopnia dysocjacji elektrolitu nie wpływają na objętość roztworu, podstawiając do wzoru (8.2) $c = n/V$ otrzymamy wyrażenie analogiczne do wzoru (6.2):

$$\alpha_{KtAn} = \frac{c_{KtAn} - [KtAn] \cdot c^0}{c_{KtAn}} , \quad (8.3)$$

gdzie umownie symbolem c oznaczono analityczne (formalne, całkowite) stężenie molowe cząsteczek $KtAn$ jakie byłoby, gdyby nie zachodziła dysocjacja, zaś symbolem $[KtAn]$

równowagowe stężenie molowe niedysocjowanych cząsteczek.

Jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów wytwarzających jony Kr^+ lub reagujących z tymi jonami, wówczas:

$$\alpha_{KtAn} = \frac{[Kr^+] \cdot c^0}{c_{KtAn}} \quad (8.4)$$

Podobnie, jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów wytwarzających jony An^- lub reagujących z tymi jonami:

$$\alpha_{KtAn} = \frac{[An^-] \cdot c^0}{c_{KtAn}} \quad (8.4a)$$

Powszechnie stosowanym rozpuszczalnikiem polarnym jest woda. Roztwory wodne stanowią większość przypadków roztworów z jakimi slyka się chemik.

Elektrolity, dla których w niezbyt stężonych roztworach wodnych (stężenie rzędu 0,1 mol/dm³ i mniejsze) stopień dysocjacji $\alpha = 1$ (tzn. $\alpha = 100\%$) nazywamy **elektrolitami mocnymi**. Należą do nich: mocne kwasy jak np. kwas solny, azotowy(V), mocne zasady jak np. NaOH czy KOH i prawie wszystkie sole (o ile tylko rozpuszczają się w wodzie).

Elektrolity, które w roztworze wodnym o stężeniu równym 0,1 mol/dm³ są zdysocjowane w niewielkim stopniu (zwykle przyjmuje się jako granicę $\alpha \leq 3\%$) nazywamy **elektrolitami słabymi**. Należą do nich: słabe kwasy jak np. HCN, H₂CO₃, H₂SiO₃ i wiele kwasów organicznych, oraz słabe zasady, jak np. NH₄OH czy wiele zasad organicznych. W roztworach elektrolitów słabych zachodzi relacja: $[Kr^+] = [An^-] \leq 3 \cdot 10^{-3}$ (mol/dm³). W miarę ich rozcieńczania stopień dysocjacji elektrolitu rośnie (prawo Ostwalda). Spadek stężenia analitycznego elektrolitu związany z rozcieńczaniem jest szybszy od wzrostu stopnia dysocjacji i w efekcie obserwuje się spadek stężenia jonów słabego elektrolitu w roztworze:

Pozostałe elektrolity noszą nazwę **elektrolitów średniej mocy**. W obliczeniach będą one traktowane podobnie jak elektrolity słabe.

8.1. STAŁA RÓWNOWAGI REAKCJI DYSOCJACJI ELEKTROLITYCZNEJ

Na właściwości każdego rodzaju jonów, czy cząsteczek w roztworze wodnym ma wpływ wiele czynników (m.in. temperatura, inne jony i cząsteczki, ich ładunki i stężenie). Z tego powodu stała równowagi reakcji dysocjacji elektrycznej elektrolitu $KtAn$ definiuje się poprzez aktywności (a nie stężenia):

$$K_{ak} = \frac{\frac{a_{K^+}}{a^0} \cdot \frac{a_{An}}{a^0}}{\frac{a_{KAn}}{a^0}} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{An}}{a_{KAn}} \cdot \frac{1}{a^0} \quad (8.5)$$

gdzie: a_{K^+} , a_{An} , a_{KAn} - aktywności kationu, anionu i nie dysocjowanego elektrolitu,
 a^0 - aktywność standardowa równa 1 mol/dm³.

Aktywnościowa stała równowagi (K_{ak}) jest równa granicy, do jakiej dąży stężeniowa stała równowagi (K_c), gdy stężenia jonów dążą do zera.

Aktywność danego jonu (a_i) jest związana z jego stężeniem molowym (c_i) poprzez współczynnik aktywności:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (8.6)$$

Uwaga: Stosuje się również współczynniki aktywności γ_i definiowane jako stosunek aktywności do stężenia molalnego (w mol/kg). Ponieważ w chemii analitycznej powszechnie używa się stężeń molowych, w niniejszym skrypcie opierać będziemy się tylko na pierwszej definicji współczynnika aktywności.

Podstawiając aktywności z (8.6) do stałej aktywnościowej (8.5) i przyjmując współczynnik aktywności nie dysocjowanych cząsteczek za równy jednostce otrzymujemy:

$$K_{ak} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot [K^+] \cdot c^0 \cdot \gamma_{An} \cdot [An] \cdot c^0}{\gamma_{KAn} \cdot [KAn] \cdot c^0} \cdot \frac{1}{a^0}$$

$$K_{ak} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot [K^+] \cdot \gamma_{An} \cdot [An]}{[KAn]} \quad (8.7)$$

gdzie nawiasami kwadratowymi oznaczono stężenia równowagowe jonów i cząsteczek.

Współczynniki aktywności w większości przypadków są mniejsze od jednostki, a w przypadku rozcieńczania roztworów dążą do tej wartości. Zdarzają się jednak roztwory stężone, w których współczynniki aktywności są większe od 1. Na ogół nie znamy zależności między aktywnością (współczynnikiem aktywności) a stężeniem i dla każdego stężenia jonów należałoby je wyznaczać eksperymentalnie.

Wartości liczbowe współczynników aktywności zależą od stężeń wszystkich jonów obecnych w roztworze i ich ładunków, czyli od tzw. siły (mocy) jonowej roztworu (I) definiowanej zależnością:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (8.8)$$

gdzie: c_i - stężenie molowe i-tego jonu,
 z_i - ładunek i-tego jonu.

Dla niezbyt dużych sił jonowych współczynnik aktywności i-tego jonu można obliczyć z równania Debye'a-Hückela:

$$\log \gamma_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I/c^0}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I/c^0}} \quad (8.9)$$

gdzie: A, B - są stałymi empirycznymi, zaś a jest promieniem jonu.

W roztworach wodnych w temperaturze 298 K, dla większości elektrolitów stała $A = 0,51$. Wartości iloczynu $a \cdot B$ dla wybranych jonów podano w tabeli 8.1.

Tabela 8.1.

Jon	iloczyn $a \cdot B$
Sn^{4+} , Ce^{4+} , Tl^{4+} , Zr^{4+}	3,6
H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , C_3^{3+}	3,0
Mg^{2+} , Be^{2+}	2,6
Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	2,0
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-} , CH_3COO^-	1,6
Na^+ , $H_2PO_4^-$, Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}	1,3
OH^- , F^- , SCN^- , HS^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Ag^+	1,0

Jeśli w mianowniku wyrażenia na $\log \gamma_i$ wyraz $a \cdot B \cdot \sqrt{I/c^0}$ jest mniejszy od 0,1 to współczynnik aktywności jonu można obliczyć z dokładnością jednego procenta ze wzoru uproszczonego:

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I/c^0} \quad (8.10)$$

Jak widać z powyższych uwag korzystanie ze stałych aktywnościowych jest dość skomplikowane. Obliczenia można uprościć, jeśli będą dotyczyły one roztworów o stałej sile jonowej. Siłę tą można regulować w roztworze słabego czy średniego elektrolitu dodatkami mocnych elektrolitów (sol) nie

posiadających wspólnych jonów z rozważanym. Wówczas, dla ustalonej siły jonowej, stałe będą również współczynniki aktywności. Przekształcając zależność (8.7) otrzymamy:

$$\frac{K_a}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{An^-}} = \frac{[K^+] \cdot [An^-]}{[KAn]} \quad (8.11)$$

a oznaczając nową stałą przez K:

$$K = \frac{[K^+] \cdot [An^-]}{[KAn]} \quad (8.12)$$

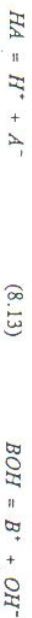
gdzie: $[K^+]$, $[An^-]$ i $[KAn]$ oznaczają równowagowe stężenia molowe (podzielone przez c°) jonów K^+ , An^- i cząsteczek KAn znajdujących się w roztworze, niezależnie od pochodzenia (z KAn czy z innych elektrolitów).

Łatwo zauważyć, że wyrażenie na K jest identyczne ze stężeniową stałą dysocjacji elektrolitycznej (K_c). Różnica między nimi polega na tym, że stała K_c odnosi się do roztworów, w których siła jonowa nie jest ustalona. Jest więc ona zależna od stężenia analitycznego KAn (gdy $c \rightarrow 0$, to $K_c \rightarrow K_a$), a także od stężeń innych elektrolitów w roztworze. Stała K natomiast, jak to wykazano wyżej uwzględnia współczynniki aktywności i dla ustalonej siły jonowej jest niezmienna i nie zależy od stężenia rozpatrywanego słabego elektrolitu.

Uwaga: W przytoczonych w tym skrypcie zadaniach podano wartości siły jonowej roztworów w sposób umowny, wyjaśniony w przypisie do Tabeli I. Oznacza to, że wszystkie dane występujące w konkretnym zadaniu wyznaczone zostały dla podanej siły jonowej.

Wartości stałych dysocjacji słabych i średnich elektrolitów w postaci pK, dla różnych sił jonowych zebrano w Tabeli II na końcu skryptu. Widać z niej, iż wartość liczbową stałej jest również wskaźnikiem siły elektrolitu. Elektrolity słabe mają stałe rzędu 10^{-5} i mniejsze, zaś elektrolity średniej mocy mają stałe większe od tej wartości.

Dla słabego kwasu, HA lub słabej zasady BOH, dysocjujących wg teorii Arrheniusa zgodnie z równaniem:



odpowiednie stałe równowagi w roztworach o stałej sile jonowej są zdefiniowane wyrażeniem:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (8.14) \quad K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

Dolne indeksy statych, a i b pochodzą od pierwszych liter angielskich nazw kwasu (acid) i zasady (base). Symbole w liczniku oznaczają rzeczywiście (równowagowe) stężenia molowe odpowiednich jonów, natomiast stężenia w mianowniku oznaczają równowagowe stężenia molowe niedysocjowanych cząsteczek.

Jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów wytworzących lub wiążących jony powstałe z dysocjacji rozpatrywanego słabego elektrolitu, wówczas:

$$[H^+] = [A^-] \quad (8.15) \quad [B^+] = [OH^-]$$

$$c_{HA} = [HA] \cdot c^\circ + [H^+] \cdot c^\circ \quad (8.16) \quad c_{BOH} = [BOH] \cdot c^\circ + [OH^-] \cdot c^\circ$$

gdzie:
 c_{HA} - stężenie analityczne kwasu, gdzie:
 c_{BOH} - stężenie analityczne zasady

Zapis zależności, które niżej będą wyprowadzane komplikuje fakt, iż stężenie analityczne, (c_a) jest wielkością obdarzoną wymiarem, zaś stężenia równowagowe [...] są bezwymiarowe, podobnie jak stałe odpowiednich równowag. Jeżeli przyjmujemy, że w dalszej części skryptu będziemy podawali do stałych równowag wyłącznie wartości liczbowe odpowiednich stężeń molowych (wyrażonych w mol/dm³), możemy pominąć symbole c° w dalszych rozważaniach. Korzystając z podanych równań, odpowiednie stałe możemy przedstawić w postaci:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{HA} - [H^+]} \quad (8.17) \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_{BOH} - [OH^-]}$$

Gdy dysocjacja słabego elektrolitu zachodzi w niewielkim stopniu, to słuszne jest założenie $c_{HA} \gg [H^+]$ lub $c_{BOH} \gg [OH^-]$ (różnica co najmniej dwóch rzędów) i wówczas:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}} \quad (8.18) \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_{BOH}}$$

Uwzględniając definicję stopnia dysocjacji (8.4) otrzymamy zależność nazywaną prawem rozcieńczeń Ostwalda:

$$K_a = \frac{c_{HA}^2 \cdot \alpha^2}{c_{HA} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_{HA} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (8.19) \quad K_b = \frac{c_{BOH}^2 \cdot \alpha^2}{c_{BOH} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_{BOH} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Jeżeli stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest mały ($\alpha < 1\%$), wówczas dla obliczeń z dokładnością trzech cyfr znaczących, wyrażenia na stałe dysocjacji upraszczają się do postaci:

$$K_a = c_{HA} \cdot \alpha^2 \quad (8.20) \quad K_b = c_{BOH} \cdot \alpha^2$$

8.2. ILOCZYN JONOWY WODY

Woda, która jest powszechnie stosowanym rozpuszczalnikiem ulega również dysocjacji (jest bardzo słabym elektrolitem):



Wolne jony wodorowe (H^+) nie istnieją w roztworze wodnym, gdyż przyłączają się natychmiast do cząsteczek wody tworząc jony hydroniowe, H_3O^+ :



W temperaturze zbliżonej do pokojowej w roztworze występuje najwięcej cząsteczek H_3O^+ powstałych w wyniku hydratacji:



Reakcje przyłączenia wody do jonu H^+ nie mają wpływu na dysocjację wody, która w "zwykłych" warunkach temperatury i ciśnienia zachodzi w bardzo małym stopniu.

Stała równowagi reakcji dysocjacji wody ma postać:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (8.24)$$

Stężenie $[H_2O]$ w niezbyt stężonych roztworach niewiele różni się od wartości $[H_2O]$ w czystej wodzie, można więc uważać je za wielkość stałą (w 298 K gęstość wody $d_{H_2O} = 0,997 \text{ g/cm}^3$, więc $[H_2O] = 55,4 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$). Wówczas, dla ustalonej siły jonowej:

$$K \cdot [H_2O] = K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = \text{const.} \quad (8.25)$$

Powyżej zdefiniowana wielkość K_w nosi nazwę **iloczynu jonowego wody**.

Logarytmując dwustronnie zależność: $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ i korzystając z definicji pCH i $pCOH$ otrzymujemy wyrażenie na iloczyn jonowy wody w postaci:

$$pK_w = pCH + pCOH \quad (8.26)$$

Wartości pK_w dla różnych temperatur i sił jonowych roztworów podano w Tabeli I na końcu skryptu. Łatwo zauważyć, że wartości pK_w są zbliżone do 14, np. w 298 K dla roztworu o sile jonowej $I = 1 \text{ mol/dm}^3$, regulowanej za pomocą $NaClO_4$ (co skrótkowo zapisano jako 1A), $pK_w = 13,80$.

Jeśli jony H^+ i OH^- powstają **wyłącznie** w wyniku dysocjacji wody (roztwór jest obojętny), to jak widać z reakcji dysocjacji:

$$[H^+] = [OH^-] \quad (8.27)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = [H^+]^2 \quad (8.28)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-6,90} \text{ (mol/dm}^3\text{)} \quad (8.29)$$

$$pCH = pCOH = 6,90 \quad (8.30)$$

Wprowadzenie do roztworu np. kwasu spowoduje zmianę położenia równowagi reakcji dysocjacji wody **przy nie zmienionej wartości iloczynu jonowego wody**.

Jeżeli w roztworze podobnym do wyżej rozpatrywanego ($I = 1A$) będzie obecny kwas solny, HCl o stężeniu $0,010 \text{ mol/dm}^3$, wówczas stężenie jonów H^+ z kwasu będzie dużo większe od stężenia jonów H^+ pochodzących z dysocjacji wody (tych ostatnich będzie tyle samo, co jonów OH^-):

$$[OH^-] = [H^+]_{H_2O} = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-13,80}}{10^{-2,00}} = 10^{-11,80},$$

tak więc całkowite stężenie jonów H^+ :

$$[H^+] = 10^{-2,00} + 10^{-11,80} = 10^{-2,00} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Natomiast:

$$[OH^-] = 10^{-11,80} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad pCOH = 11,80,$$

i jak widać:

$$pCH + pCOH = 2,00 + 11,80 = 13,80.$$

W podobny sposób można obliczyć stężenia jonów OH^- i H^+ w roztworach zasad.

Przy rozważaniu równowag jonowych w bardzo rozcieńczonych wodnych roztworach słabych kwasów i zasad lub w roztworach **bardzo słabych** elektrolitów, należy wziąć pod uwagę możliwość wpływu na te równowagi jonów pochodzących z dysocjacji wody. Sprowadza się to jednak do rozwiązania równań wyższego stopnia niż drugi. Gdy stężenie mocnego kwasu lub zasady jest mniejsze od 10^{-6} mol/dm^3 , nie należy również zapominać o obecności w roztworze jonów H^+ i OH^- pochodzących z dysocjacji wody (rozdz. 9.1).

8.3. PRZYKŁADY

Przykład 1

Obliczyć pch i pH w roztworze, którego 1,00 dm³ zawiera 0,020 mola Na₂SO₄ i 0,020 mola HCl.

Rozwiązanie

Siła jonowa roztworu wynosi (8.8):

$$I = \frac{1}{2} (c_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2 + c_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + c_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2) = \\ = \frac{1}{2} (4,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 2 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = \\ = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

Obliczając współczynnik aktywności należy skorzystać ze wzoru (8.9), gdyż

$$aB\sqrt{I/c^0} = 3,0\sqrt{8,0 \cdot 10^{-2}} = 0,848 > 0,1, \\ \log \gamma_{H^+} = \frac{-0,51 \sqrt{8,0 \cdot 10^{-2}}}{1 + 3,0\sqrt{8,0 \cdot 10^{-2}}} = -0,0780 \\ \gamma_{H^+} = 0,84,$$

tzn. wartość liczbową γ_{H^+} jest o 16% mniejsza od c_{H^+} .

$$pch = -\log \frac{c_{H^+}}{c^0} = -\log 2,0 \cdot 10^{-2} = -0,301 + 2 = 1,70.$$

$$pH = -\log \frac{a_{H^+}}{a^0} = -\log (\gamma_{H^+} \cdot [H^+]) = -\log \gamma_{H^+} + pch = \\ = 0,078 + 1,70 = 1,78.$$

Przykład 2

Posługując się wartościami stałej dysocjacji kwasu azotowego (III) dla I = 0 (czyli stałą aktywnościową) obliczyć stężenie analityczne kwasu w wodnym roztworze HNO₃, jeżeli stężenie jonów wodorowych w tym roztworze wynosi 1,10 · 10⁻³ mol/dm³.

Rozwiązanie

Z tabeli: pK = 3,148 → K_{ak} = 7,112 · 10⁻⁴.

Ponieważ współczynnik aktywności niedysocjowanych cząsteczek można przyjąć jako równy 1:

$$a_{HNO_3} = [HNO_3] \cdot c^0 = c_{HNO_3} - c_{H^+}.$$

Stąd:

$$K_{ak} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{NO_3^-}}{c_{HNO_3} - [H^+]}, \quad c_{HNO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{NO_3^-}}{K_{ak}} + c_{H^+}.$$

Aby obliczyć a_{H^+} i $a_{NO_3^-}$ należy obliczyć współczynniki aktywności tych jonów. Są to jedyne jony obecne w roztworze.

$$c_{H^+} = c_{NO_3^-} = [H^+] = [NO_3^-] = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 1,10 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Dla jonów H⁺:

$$aB\sqrt{I/c^0} = 3,0\sqrt{11,0 \cdot 10^{-4}} = 0,0995.$$

Ponieważ dla obu jonów liczyliśmy $aB\sqrt{I/c^0} < 0,1$, współczynniki aktywności można obliczyć z uproszczonego wzoru:

$$\log \gamma_i = -0,51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I/c^0} = -0,51 \sqrt{11,0 \cdot 10^{-4}} = -0,0169 = -1,9831,$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{NO_3^-} = 0,9618.$$

Korzystając z wyprowadzonego powyżej wzoru na c_{HNO_3} i pamiętając o tym, że $a_{H^+} = c_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}$, uzyskuje się szukaną wartość stężenia:

$$c_{HNO_3} = \frac{(1,10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9618)^2}{7,112 \cdot 10^{-4}} + 1,10 \cdot 10^{-3} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Przykład 3

- Obliczyć: a) wartość pH dla $0,025\text{ M NaOH}$, $I = 1B$,
b) stężenie molowe $NaOH$ w roztworze o $pH = 13,32$, $I = 3A$.

R o z w i ą z a n i e

Obliczając pH roztworu, dla którego jest znana wartość pOH lub stężenie jonów OH^- , należy korzystać raczej z logarytmicznej postaci równania na liczyn jonowy wody (8.26), niż z równania (8.25). Korzystanie z równania (8.26) wymaga wykonania jedynie odejmowania, łatwiejszego niż dzielenie występujące przy stosowaniu równania (8.25).

- a. W temperaturze 298 K przy siłę jonowej równej 1 mol/dm^3 regulowanej za pomocą $NaCl$ wartości liczyn jonowego wody (patrz tabela 1 $\rightarrow 1B$) wynosi $10^{-13,73}$.

$$c_{OH^-} = c_{NaOH} = 0,025\text{ mol/dm}^3,$$

$$pOH = -\log 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,60,$$

$$pH = pK_w - pOH = 13,73 - 1,60 = 12,13.$$

- b. Z tabeli: $pK_w = 14,20$.

$$pOH = pK_w - pH = 14,20 - 13,32 = 0,88,$$

$$\log [OH^-] = -0,88$$

$$c_{NaOH} = c_{OH^-} = 0,13\text{ mol/dm}^3.$$

Przykład 4

Obliczyć pH oraz stopień dysocjacji kwasu cyjanowodorowego w $1,5$ -procentowym roztworze HCN . Gęstość roztworu wynosi $1,15\text{ g/cm}^3$, $I = 2A$.

R o z w i ą z a n i e

$$Z\text{ tabeli: } pK_a = 8,52 \rightarrow 3,02 \cdot 10^{-9},$$

$$\text{Masa cząsteczkowa } HCN = 27,03.$$

Obliczanie stężenia jonów wodorowych wymaga zastosowania wzoru (8.17) lub uproszczonego wzoru (8.19) i znajomości analitycznego stężenia molowego HCN . Stopień dysocjacji HCN można obliczyć ze wzoru (8.4), wykorzystując obliczoną wartość $[H^+]$ lub bezpośrednio ze wzoru (8.18) albo uproszczonego wzoru (8.19). Ponieważ stosowanie wzorów dokładnych wymaga rozwiązania równania kwadratowego, opłaca się najpierw stosować do obliczeń wzory uproszczone (8.19). Jeżeli obliczone ze wzoru uproszczonego $\alpha > 1\%$, należy obliczenia

powtórzyć z zastosowaniem wzorów dokładnych.

Jeżeli przyjąć, że masa roztworu wynosi 100 g , to masa czystego HCN będzie równa $1,50\text{ g}$, a jego licznosc:

$$n = \frac{1,50\text{ g}}{27,03\text{ g/mol}} = 0,0555\text{ mol}.$$

Objętość 100 g roztworu:

$$V = \frac{100\text{ g}}{1,150\text{ g/cm}^3} = 8,70 \cdot 10^{-2}\text{ dm}^3.$$

Stężenie molowe HCN w roztworze:

$$c = \frac{5,55 \cdot 10^{-2}\text{ mol}}{8,70 \cdot 10^{-2}\text{ dm}^3} = 0,638\text{ mol/dm}^3.$$

Zakładając, że $\alpha < 1\%$:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{HCN}},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HCN}} = \sqrt{3,02 \cdot 10^{-9} \cdot 0,638} = 4,39 \cdot 10^{-5}\text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c_{HCN}} = \frac{4,39 \cdot 10^{-5}}{0,638} = 6,88 \cdot 10^{-5} = 0,0069\%,$$

Wartość α jest tak mała, że całkowicie poprawne było użycie wzoru uproszczonego. Ostatecznie:

$$pH = -\log 4,39 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,642 = 4,36.$$

Przykład 5

Obliczyć stopień dysocjacji zasady amonowej w $2,0\text{ M NH}_4OH$ i po 200 -krotnym rozcieńczeniu tego roztworu. $I = 1A$.

R o z w i ą z a n i e

$$Z\text{ tabeli V: } pK_b = 4,33 \rightarrow K_b = 4,68 \cdot 10^{-5}.$$

Zgodnie z uwagami podanymi w poprzednim przykładzie należy najpierw obliczyć stopień dysocjacji z uproszczonego równania (8.20):

$$\log c = 0,301,$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-4,33}}{10^{0,301}}} = 10^{-2,316} = 4,84 \cdot 10^{-3},$$

$$\alpha_1 = 0,48 \%$$

Obliczona wartość α potwierdza zasadność użycia wzoru uproszczonego.
Po rozcieńczeniu:

$$c_2 = \frac{2,0}{200} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3,$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{10^{-4,33}}{10^{-2,00}}} = 10^{-1,165} = 6,84 \cdot 10^{-2} = 6,8 \%$$

Obliczona wartość $\alpha > 1\%$, tzn. stosowanie wzoru uproszczonego było niezasadne i należy użyć wzoru (8.18):

$$K_b = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha},$$

$$\alpha^2 + \frac{K_b}{c}\alpha - \frac{K_b}{c} = 0,$$

$$\alpha^2 + 4,68 \cdot 10^{-3}\alpha - 4,68 \cdot 10^{-3} = 0,$$

$$\Delta = 2,19 \cdot 10^{-5} + 1,87 \cdot 10^{-2} = 1,87 \cdot 10^{-2},$$

$$\sqrt{\Delta} = 0,137$$

$$\alpha_2 = \frac{-0,0047 + 0,137}{2} = \frac{0,132}{2} = 0,066 = 6,6 \%$$

Przykład 6

Zmieszano 2,00 dm³ roztworu kwasu octowego o pH = 3,46 z 50,0 cm³ roztworu tego kwasu o pH = 2,43. Obliczyć pH uzyskanego roztworu. I = 1A.

Rozwiązanie

$$\text{Z tabeli: } pK_a = 4,55 \rightarrow K_a = 2,82 \cdot 10^{-5}.$$

Stężenie jonów wodorowych w końcowym roztworze można obliczyć ze wzoru (8.18) lub, jeżeli $\frac{cH^+}{c} > 1\%$, ze wzoru (8.17). Należy wcześniej obliczyć stężenie analityczne kwasu octowego (c_3) w tym roztworze. Można je obliczyć na podstawie bilansu liczności CH₃COOH przed i po zmieszaniu. Do sporządzenia bilansu potrzebne są stężenia kwasu octowego (c_1 i c_2) w pierwotnych roztworach. Stężenia te należy obliczyć również ze wzoru (8.18) lub (8.17) podstawiając do niego stężenia jonów H⁺ w roztworach pierwotnych.

a. Roztwór pierwszy:

$$[H^+]_1 = 10^{-3,46} = 10^{0,54} \cdot 10^{-4} = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

$$K_a = \frac{[H^+]_1^2}{c_1},$$

$$c_1 = \frac{[H^+]_1^2}{K_a} = \frac{(3,46 \cdot 10^{-4})^2}{2,82 \cdot 10^{-5}} = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Ponieważ $\frac{[H^+]_1}{c_1} = \frac{3,46 \cdot 10^{-4}}{4,26 \cdot 10^{-3}} > 1\%$, więc do obliczenia c_1 należy zastosować wzór dokładny:

$$K_a = \frac{[H^+]_1^2}{c_1 - [H^+]_1},$$

$$c_1 = \frac{[H^+]_1^2 + K_a[H^+]_1}{K_a} = \frac{(3,46 \cdot 10^{-4})^2 + 2,82 \cdot 10^{-5} \cdot 3,46 \cdot 10^{-4}}{2,82 \cdot 10^{-5}}$$

$$c_1 = 4,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

b. Roztwór drugi:

$$[H^+]_2 = 10^{-2,43} = 10^{0,57} \cdot 10^{-3} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_2 = \frac{[H^+]_2^2}{K_a} = \frac{(3,72 \cdot 10^{-3})^2}{2,82 \cdot 10^{-5}} = 4,91 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3.$$

Ponieważ $\frac{[H^+]_2}{c_2} = \frac{3,72 \cdot 10^{-3}}{0,491} < 1\%$, uzyskana ze wzoru uproszczonego wartość c_2 jest poprawna.

c. Roztwór po zmieszaniu:

$$\text{Bilans liczności kwasu octowego: } n_1 + n_2 = n_3$$

$$2,00 \text{ dm}^3 \cdot 4,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 + 0,0500 \text{ dm}^3 \cdot 0,491 \text{ mol/dm}^3 = 2,05 \text{ dm}^3 \cdot c_3,$$

$$c_3 = 0,0165 \text{ mol/dm}^3.$$

Zakładając, że $[H^+]_3 < c_3$:

$$[H^+]_3 = \sqrt{K_a \cdot c_3} = \sqrt{2,82 \cdot 10^{-5} \cdot 1,65 \cdot 10^{-2}} = 6,81 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$pCH = 4 - 0,83 = 3,17.$$

Ponieważ $\frac{[H^+]_3}{c_3} = \frac{6,81 \cdot 10^{-4}}{1,65 \cdot 10^{-2}} = 4,1\%$ jest większe od 1%, ale mniejsze od 5%, zastosowanie dokładnego wzoru (8.17) do obliczania z dokładnością 2 cyfr znaczących może spowodować zmianę wyniku o 1 na ostatniej cyfrze znaczącej:

$$[H^+]_3^2 + K_a[H^+]_3 - K_a \cdot c_3 = 0,$$

$$[H^+]_3^2 + 2,82 \cdot 10^{-5} [H^+]_3 - 4,65 \cdot 10^{-7} = 0,$$

$$[H^+]_3 = \frac{-2,82 \cdot 10^{-5} + 1,364 \cdot 10^{-3}}{2} = 6,68 \cdot 10^{-4},$$

$$pCH = 4 - 0,8248 = 3,18.$$

8.5. ZADANIA

1. Obliczyć siłę jonową roztworu zawierającego w 100 cm³ 1,0 · 10⁻⁴ mola CaCl₂ i 85 mg NaNO₃.
2. Obliczyć masę NaCl rozpuszczonego w 2,00 dm³ wody, jeżeli roztwór ten charakteryzuje się taką samą siłą jonową, jak roztwór zawierający 15,1 mg MnSO₄ w 1,00 dm³.
3. 0,20 cm³ 38,0-procentowego roztworu HCl (d = 1,19 g/cm³) zmieszano z wodą, uzyskując 500 cm³ roztworu, do którego dodano 100 cm³ 0,010 M NaCl. Obliczyć aktywność jonów chłorkowych w tym roztworze.
4. Obliczyć aktywność jonów Cl⁻, H⁺ oraz Ca²⁺ w roztworze zawierającym 0,020 mola HCl i 0,0050 mola CaCl₂ w 1,00 dm³.

5. Ile razy mniejszy się stężenie i aktywność jonów Na⁺, jeśli do 100 cm³ 0,015 M NaCl zostanie dodane 400 cm³ wody?

6. Obliczyć procentową zmianę współczynnika aktywności jonów OH⁻, jeśli 0,10-procentowy roztwór KOH zostanie dwukrotnie rozcieńczony.

7. W temperaturze 288 K iloczyn jonowy wody K_w = 4,6 · 10⁻¹⁵, a w temperaturze 298 K wartość K_w = 1,0 · 10⁻¹⁴. Obliczyć pCH wody w tych temperaturach.

8. Obliczyć stężenie molowe jonów wodorowych w rozcieńczonych roztworach o następujących wartościach pCOH: a) 2,93; b) 5,18; c) 8,63; d) 12,85. I = 1B.

9. Obliczyć wartości pCOH roztworów, w których stężenia jonów wodorowych w mol/dm³ są równe: a) 1,9 · 10⁻⁸, b) 7,4 · 10⁻⁴, c) 8,6 · 10⁻¹¹, d) 9,2 · 10⁻³, e) 5,7 · 10⁻⁹. I = 1A.

10. Zmieszano roztwory NaOH i NaCl w takiej proporcji, że w otrzymanym roztworze pCH = 2,75, zaś pCH_a = 2,15. Obliczyć pCH otrzymanego roztworu. I = 2D.

11. Obliczyć wartości pCH i pCOH każdego z roztworów (I = 3A) o następujących stężeniach:

- a) 1,00% NaOH; d = 1,22 g/cm³,
- b) x_{HCl} = 0,0050; d = 1,22 g/cm³ (HCl + NaClO₄ + H₂O),
- c) c_{HNO₃} = 0,34 mol/m³,
- d) c_{KOH} = 0,53 mol/dm³.

12. Obliczyć pCH roztworu uzyskanego przez 170-krotne rozcieńczenie roztworu KOH o pCH = 12,72. I = 1A.

13. Zmieszano 275 cm³ 0,050 M HNO₃ i 325 cm³ 0,010 M HCl. Do otrzymanego roztworu dodano 5,61 g stałego KOH. Obliczyć pCH końcowego roztworu. I = 3A.

14. Jaką objętość roztworu NaClO₄ należy dodać do 50 cm³ roztworu NaOH o pCH = 10,78, aby wartość pCH zmieniła się o 0,38? I = 3A.

15. Do 200 cm³ roztworu mocnego kwasu o stężeniu jonów wodorowych równym 0,20 mol/dm³ dodano 150 cm³ roztworu mocnej zasady o pCH = 11,50. Obliczyć stężenie jonów wodorowych w otrzymanym roztworze. I = 3A.

16. Zmieszano 3,0 objętości HCl o pCH = 2,00 i 4,0 objętości roztworu zawierającego 0,600 g NaOH w 1,0 dm³. Obliczyć pCH otrzymanego roztworu. I = 3A.

17. Zmieszano równe objętości roztworów: NaOH o $pH = 13,85$ i HNO_3 o $pH = 0,22$. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. $I = 3A$.

→ 18. W roztworze kwasu octowego o stężeniu $c = 0,020 \text{ mol/dm}^3$, $pH = 3,13$. Obliczyć stopień dysocjacji CH_3COOH w tym roztworze. $I = 1A$.

→ 19. Obliczyć stopień dysocjacji $1,7 \text{ M } CH_3COOH$. $I = 1A$.

→ 20. Jakie pH ma roztwór HCN (kwasu pruskiego) o stężeniu $1,66 \text{ mol/m}^3$? $I = 2A$.

21. Obliczyć pH 2,7-procentowego roztworu amoniaku (NH_3). Gęstość roztworu wynosi $1,15 \text{ g/cm}^3$. $I = 2A$.

→ 22. Obliczyć stężenie procentowe roztworu $HCOOH$, którego gęstość jest równa $1,22 \text{ g/cm}^3$, a $pH = 1,79$. $I = 3A$.

→ 23. Dwa roztwory: roztwór HCl i roztwór HCN mają taką samą wartość $pH = 4,26$. Obliczyć pH tych roztworów po ich 25-krotnym rozcieńczeniu. $I = 2A$.

24. W 200 cm^3 roztworu $NaClO_4$ rozpuszczono $0,34 \text{ g}$ gazowego NH_3 . Obliczyć stężenie jonów wodorowych w otrzymanym roztworze. $I = 1A$.

25. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu propionowego (CH_3CH_2COOH) w roztworach o stężeniach: a) $0,010 \text{ mol/dm}^3$, b) $0,050 \text{ mol/dm}^3$. $I = 1A$.

26. 300 cm^3 roztworu kwasu azotowodorowego HN_3 o $pH = 2,86$ dodano do $3,00 \text{ dm}^3$ roztworu $NaClO_4$. Ile razy zmieni się stopień dysocjacji HN_3 w wyniku rozcieńczenia roztworu? $I = 3A$.

27. $25,0 \text{ cm}^3$ lodowatego kwasu octowego (100%) o gęstości $d = 1,049 \text{ g/cm}^3$ rozcieńczono do objętości 200 cm^3 . Następnie 10 cm^3 tego roztworu rozcieńczono do objętości 50 cm^3 . Obliczyć pH otrzymanego roztworu oraz stopień dysocjacji CH_3COOH w tym roztworze. $I = 1A$.

→ 28. Obliczyć pH roztworu kwasu chlorowego $HClO_2$, jeżeli wiadomo, że stopień dysocjacji $HClO_2$ w roztworze wynosi $46,0\%$. $I = 1A$.

29. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu azotowodorowego HN_3 w roztworze, który powstał przez zmieszanie 100 cm^3 $0,10 \text{ M } HN_3$ i 100 cm^3 roztworu tego kwasu o $pH = 2,69$. $I = 3A$.

30. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać ze sobą roztwory amoniaku: pierwszy o stężeniu $c = 1,00 \text{ mol/dm}^3$, drugi o $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, aby stopień dysocjacji NH_4OH w tak otrzymanym roztworze wynosił $2,0\%$. $I = 1A$.

→ 31. Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie, w 200 cm^3 roztworu $NaClO_4$, amoniaku powstałego w wyniku rozkładu $0,20 \text{ g } (NH_4)_2SO_4$. $I = 1A$.

→ 32. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu jodowego HIO_3 w roztworze o $pH = 1,07$. $I = 1A$.

33. Obliczyć masę 25-procentowego roztworu HNO_2 , z którego po rozcieńczeniu do objętości 200 cm^3 otrzymano roztwór o $pH = 2,56$. $I = 1A$.

34. $2,3 \text{ g}$ 10-procentowego roztworu kwasu mrówkowego $HCOOH$ o gęstości $d = 1,025 \text{ g/cm}^3$ rozcieńczono do objętości $1,00 \text{ dm}^3$. Z tego roztworu pobrano 50 cm^3 i zmieszano z 400 cm^3 roztworu $NaClO_4$. Obliczyć pH końcowego roztworu. $I = 3A$.

35. Jednozasadowy kwas jest w roztworze o $pH = 4,00$ zdysocjowany w 25%. Obliczyć stałą dysocjacji tego kwasu, przy ustalonej sile jonowej.

36. Kwas cyjanowy $HO-CN$ w roztworze o stężeniu $c = 0,010 \text{ mol/dm}^3$ jest zdysocjowany w $14,1\%$. Obliczyć pH roztworu $HO-CN$ o stężeniu $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. $I = \text{const}$.

37. Obliczyć licznosc kwasu benzoosowego C_6H_5COOH znajdującego się w $1,0 \text{ dm}^3$ roztworu, w którym ten kwas jest zdysocjowany w $17,0\%$. $I = 0,1 A$. $pK_a = 4,01$.

38. Obliczyć stopień dysocjacji amoniaku w roztworze, który powstał przez zmieszanie równych objętości roztworów NH_3 o $pH = 11,20$ i $pH = 11,50$. $I = 1A$.

→ 39. pH $0,0022 \text{ M } HCOOH$ wynosi $3,00$. Obliczyć pH roztworu kwasu mrówkowego o stężeniu $c = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. $I = \text{const}$.

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SŁABYCH ELEKTROLITÓW W OBECNOŚCI INNYCH KWASÓW I ZASAD

9.1. DYSOCJACJA ELEKTROLITÓW SŁABYCH W OBECNOŚCI MOCNYCH KWASÓW LUB ZASAD

Dodanie mocnego kwasu (HX) do roztworu słabego kwasu (HA) powoduje wzrost w tym roztworze stężenia jonów wodorowych i przesunięcie równowagi reakcji dysocjacji słabego kwasu w kierunku tworzenia cząsteczek niedysocjowanych. Jeśli stężenia obu kwasów są porównywalne, stopień dysocjacji słabego kwasu, który w jego czystym roztworze jest i tak mały, ulega dalszemu zmniejszeniu (nawet o kilka rzędów).

Stężenie jonów wodorowych w takim roztworze jest sumą stężeń jonów wodorowych pochodzących od mocnego kwasu, $[H^+]_{HX}$, oraz z dysocjacji słabego kwasu, $[H^+]_{HA}$. Mocny kwas jest całkowicie zdysocjowany w roztworze, więc $[H^+]_{HX} = c_{HX}$, oraz:

$$[H^+] = [H^+]_{HA} + [H^+]_{HX} = [H^+]_{HA} + c_{HX} \quad (9.1)$$

Słaba dysocjacji słabego kwasu:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{([H^+]_{HA} + c_{HX}) [A^-]}{c_{HA} - [A^-]} \quad (9.2)$$

Ponieważ:

$$[H^+]_{HA} = [A^-] = c_{HA} \cdot \alpha \quad i \quad [HA] = c_{HA} - [A^-] = c_{HA}(1 - \alpha), \quad (9.3)$$

więc:

$$K_a = \frac{(ac_{HA} + c_{HX}) \cdot \alpha}{1 - \alpha} \quad (9.4)$$

W większości przypadków, gdy stężenia analityczne obu kwasów nie są bardzo małe:

$$c_{HA} \gg [H^+]_{HA} = [A^-] \quad i \quad c_{HX} \gg [H^+]_{HA},$$

wówczas praktycznie:

$$c_{HA} - [A^-] = c_{HA} \quad i \quad [H^+]_{HA} + c_{HX} = c_{HX}.$$

Wtedy wyrażenia (9.2) i (9.4) upraszczają się do postaci:

$$K_a = \frac{c_{HX} [A^-]}{c_{HA}}, \quad (9.5)$$

$$K_a = \frac{c_{HX} \cdot c_{HA} \cdot \alpha}{c_{HA}} = c_{HX} \cdot \alpha. \quad (9.6)$$

Analogiczne wyrażenie można wprowadzić dla opisu słabej zasady BOH w obecności mocnej zasady MOH:

$$[OH^-] = [OH^-]_{BOH} + [OH^-]_{MOH} = [OH^-]_{BOH} + c_{MOH}. \quad (9.7)$$

Zatem:

$$K_b = \frac{[B^+] [OH^-]}{[BOH]} = \frac{[B^+] ([OH^-]_{BOH} + c_{MOH})}{c_{BOH} - [B^+]}, \quad (9.8)$$

$$K_b = \frac{\alpha \cdot (\alpha c_{BOH} + c_{MOH})}{1 - \alpha}, \quad (9.9)$$

Jeśli spełnione są warunki:

$$c_{BOH} \gg [OH^-]_{BOH} = [B^+] \quad i \quad c_{MOH} \gg [OH^-]_{BOH},$$

to:

$$K_b = \frac{c_{MOH} [B^+]}{c_{BOH}}, \quad (9.10)$$

oraz:

$$K_b = \frac{c_{MOH} \cdot c_{BOH} \cdot \alpha}{c_{BOH}} = c_{MOH} \cdot \alpha. \quad (9.11)$$

Mieszanie mocnego i słabego kwasu jest również każdy roztwór mocnego kwasu, w którym wodę można traktować jako słaby kwas. Jeżeli jednak $c_{HX} > 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, niepotrzebne jest uwzględnianie wpływu jonów pochodzących z dysocjacji wody, ponieważ ich stężenie jest bardzo małe ($[H^+]_{H_2O} = [OH^-] = K_w/[H^+]$, stąd $[H^+]_{H_2O} = [OH^-] < 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$).

Jeżeli w roztworze wodnym mocnego kwasu $c_{HX} < 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, to w zależności:

$$[H^+] = [H^+]_{HX} + [H^+]_{H_2O} \quad (9.12)$$

obowiązuje po prawej stronie równania są porównywalne. Ponieważ w roztworze takim jony

OH⁻ pochodzi tylko z dysocjacji wody:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9.13)$$

wyrażenie (9.12) można przekształcić następująco:

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

otrzymując zależność drugiego stopnia ze względu na [H⁺]:

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot c_{\text{HX}} - K_w = 0 \quad (9.14)$$

Podobnie prowadzimy obliczenia dla roztworów mocnych zasad. Jeżeli stężenie mocnej zasady $c_{\text{MOH}} > 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, to $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] < 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$ i wpływ jonów z dysocjacji wody możemy pominąć ponieważ w sumie:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{MOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9.15)$$

drugi wyraz jest pomijalnie mały. Gdy jednak $c_{\text{MOH}} < 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, to pamiętając, że:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9.16)$$

można podobnie wyprowadzić zależność:

$$[\text{OH}^-]^2 - [\text{OH}^-] \cdot c_{\text{MOH}} - K_w = 0 \quad (9.17)$$

Podobnie jak dodatek mocnego kwasu do kwasu słabego, można traktować wszystkie te przypadki mieszania dwóch słabych kwasów, w których $[\text{H}^+]_1 > > [\text{H}^+]_{\text{H}^+}$, a także te przypadki mieszania dwóch słabych zasad, w których $[\text{OH}^-]_1 > > [\text{OH}^-]_{\text{H}^+}$. Przy zbliżonych do siebie stężeniach obu słabych elektrolitów warunek ten jest spełniony wtedy, gdy stała K_1 jest co najmniej o około trzy rzędy większa od K_2 . Również roztwory zawierające jeden słaby elektrolit, ale dysocjujący na więcej niż dwa jony, zachowują się najczęściej jak roztwory dwóch lub więcej słabych elektrolitów, dla których spełnione są wyżej wymienione warunki.

Jeżeli w roztworze zawierającym np. słabe kwasy, wartości $[\text{H}^+]_1$ i $[\text{H}^+]_{\text{H}^+}$ są zbliżone do siebie, to obliczenia komplikują się.

9.2. DYSOCJACJA KWASÓW WIELOZASADOWYCH

W roztworze słabego kwasu wielozasadowego jak np. H_3PO_4 ustalają się równowagi:



Powyższe reakcje nie są rozdzielone w czasie lecz zachodzą jednocześnie. Opis dysocjacji jest jednakże łatwiejszy, gdy rozpatruje się je kolejno: pierwszy etap prowadzi do powstania pewnej ilości jonów H_2PO_4^- , które w drugim etapie częściowo dysocjują dając jony HPO_4^{2-} , te zaś w trzecim stadium dysocjacji rozpadają się (częściowo) dając niewielką ilość anionów PO_4^{3-} .

Stężenie jonów wodorowych w roztworach kwasów wielozasadowych we wszystkich możliwych przypadkach zależy praktycznie najwyżej od dwóch pierwszych etapów dysocjacji. Dlatego też stosunki ilościowe między stężeniami poszczególnych jonów można rozważać na przykładzie kwasu H_2A dysocjującego dwustopniowo:



Stan równowagi istniejący w roztworze tego kwasu określają dwie stałe dysocjacji:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad (9.20)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}. \quad (9.21)$$

Stężenie jonów wodorowych w roztworze jest sumą stężeń jonów H^+ pochodzących z obu stopni dysocjacji:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 \quad (9.22)$$

Ponieważ obie równowagi określone stałymi K_{a1} i K_{a2} ustalają się w tym samym roztworze, wpływ na każdą równowagę mają wszystkie jony H^+ istniejące w roztworze, niezależnie od tego, z którego etapu dysocjacji pochodzą. Można więc zapisać:

$$K_{a1} = \frac{([\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2)[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad (9.23)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]_1 + [H^+]_2}{[HA^-]} [A^{2-}] \quad (9.24)$$

Oczywiście $[HA^-]_1 \equiv [HA^-]_2$, a ze stechiometrii reakcji drugiego etapu wynika, że:

$$[H^+]_2 = [A^{2-}] \quad (9.25)$$

oraz

$$[HA^-] = [H^+]_1 - [H^+]_2 = [H^+]_1 - [A^{2-}]. \quad (9.26)$$

Dla większości kwasów wielozasadowych K_{a1} jest ok. 5 rzędów (10^5 razy) większe od K_{a2} i dlatego $[H^+]_1 \gg [H^+]_2$, czyli praktycznie zależność (9.22) upraszcza się do:

$$[H^+] = [H^+]_1, \quad (9.27)$$

a zależność (9.26) do:

$$[HA^-] = [H^+]. \quad (9.28)$$

i wówczas:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{[H_2A]} = \frac{[H^+]^2}{c_{H_2A} - [H^+]}. \quad (9.29)$$

Wynika stąd, że stężenie jonów wodorowych, $[H^+]$, w roztworach wodnych większości kwasów wielozasadowych oblicza się w analogiczny sposób jak dla kwasu jednozasadowego, przy wykorzystaniu tylko wyrażenia na stałą dysocjacji K_{a1} .

Natomiast przekształcając wyrażenie na K_{a2} (9.24) i uwzględniając wyrażenia (9.27) i (9.28) otrzymujemy:

$$[A^{2-}] = K_{a2} \cdot \frac{[HA^-]}{[H^+]} = K_{a2}. \quad (9.30)$$

Gdy więc $K_{a1} \gg K_{a2}$, stężenie jonów A^{2-} jest niezależne od stężenia analitycznego kwasu w roztworze.

Nie należy sumować reakcji (9.18) i (9.19), gdyż z takiej reakcji sumarycznej wynikałoby, że w roztworze jest dwa razy więcej jonów H^+ niż jonów A^{2-} , a w rzeczywistości $[H^+] \gg [A^{2-}]$. Można jednak zapisać wyrażenie na ogólną stałą równowagi:

$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]} \quad (9.31)$$

Mimo, że dla kwasów wielozasadowych ma sens pojęcie ogólnej stałej dysocjacji, nie ma sensu termin: ogólny stopień dysocjacji. Można jedynie mówić o stopniach dysocjacji dla poszczególnych "etapów" dysocjacji.

Jeżeli spełnione są zależności (9.27) - (9.30), co jest równoważne z warunkiem, że $\alpha_2 < 1\%$, to można dla pierwszego stopnia dysocjacji zapisać:

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_{H_2A}} = \frac{[H^+]}{c_{H_2A}} \quad (9.32)$$

oraz

$$K_{a1} = \frac{c_{H_2A} \cdot \alpha_1^2}{1 - \alpha_1}, \quad (9.33)$$

a dla drugiego stopnia dysocjacji:

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{K_{a2}}{c_{H_2A} \cdot \alpha_1}, \quad (9.34)$$

lub

$$K_{a2} = c_{H_2A} \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2.$$

Przykładowy tok obliczeń dla kwasu trójjasadowego (H_3PO_4) podano w Przykładzie 4.

Wpływ mocnego kwasu na stężenie jonów H^+ w roztworze słabego kwasu wielozasadowego jest analogiczny jak dla kwasów jednozasadowych. Wprowadzając do roztworu kwasu H_2A silny kwas HX , można przyjąć, że stężenie jonów wodorowych w tym roztworze:

$$[H^+] = c_{HX} + [H^+]_1 + [H^+]_2.$$

Ponieważ jednak wprowadzenie HX bardzo silnie cofa dysocjację obu etapów, praktycznie $[H^+] = c_{HX}$. W takim przypadku stężenie jonów A^{2-} można obliczyć z wyrażenia (9.31):

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_2A]}{[H^+]^2} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c_{H_2A}}{c_{HX}^2}. \quad (9.35)$$

Tak np. dla roztworu nasyconego siarkowodoru ($c_{H_2S} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$, $pK_{a1} = 6,90$, $pK_{a2} = 13,48$ dla $I = 1A$) i zakwaszonego mocnym kwasem HX :

$$[S^{2-}] = \frac{1,26 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-14} \cdot 0,10}{c_{HX}^2} = \frac{4,2 \cdot 10^{-22}}{c_{HX}^2}$$

Dla tych kwasów organicznych, dla których różnica między K_{a1} i K_{a2} nie jest zbyt duża, (np. kwas winowy) dostatecznie dokładną wartość $[H^+] = [H^+]_1 + [H^+]_2$ uzyskuje się obliczając $[H^+]_1$ z wyrażenia na K_{a1} z pominięciem wpływu drugiego etapu dysocjacji, $[H^+]_2$ zaś obliczając z wyrażenia na K_{a2} , ale z uwzględnieniem $[H^+]_1$.

Zamieniając $[H^+]$ na $[OH^-]$ i $[A^{2-}]$ na $[B^{2-}]$ można wyprowadzić wzory analogiczne do wyrażen (9.20) - (9.31) dla słabych zasad typu $B(OH)_2$.

9.3. PRZYKŁADY

Przykład 1

Ile razy zmniejszy się stopień dysocjacji 0,13 M HCOOH po dodaniu do 100 cm³ tego roztworu 1,0 cm³ HCl o c = 1,0 mol/dm³? I = 3A.

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: $pK_a = 3,90$.

Przed dodaniem HCl:

W celu obliczenia pierwotnego stopnia dysocjacji kwasu mrońkowego, przy założeniu, że $\alpha \leq 1\%$, można skorzystać ze wzoru uproszczonego (8.29):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{0,13}} = 3,1 \cdot 10^{-2}$$

Ponieważ $\alpha > 1\%$, należy potraktować powyższy wynik tylko jako oszacowanie i ponownie obliczyć α ze wzoru dokładnego (8.18):

$$K_a = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,13 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

Stąd:

$$\alpha^2 + 9,69 \cdot 10^{-4} \alpha - 9,69 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$\alpha = 3,06 \cdot 10^{-2},$$

$$[H^+] = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Po dodaniu HCl:

Objętość roztworu po zmieszaniu obu kwasów jest równa 101 cm³. Stężenie HCl po dodaniu do roztworu HCOOH:

$$101 \text{ cm}^3 \cdot c_{HCl}^I = 1,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{HCl}^I = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

Stężenie HCOOH:

$$101 \cdot c_{HCOOH}^I = 100 \cdot 1,3 \cdot 10^{-1},$$

$$c_{HCOOH}^I = 1,29 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3.$$

Ponieważ stężenie jonów H^+ pochodzących z dodanego HCl ($9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i stężenie jonów H^+ w roztworze HCOOH przed dodaniem ($3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) są porównywalne, należy skorzystać ze wzoru (9.2):

$$K_a = \frac{([H^+]_{HCOOH} + c_{HCl}^I) [HCOO^-]}{c^I - [HCOO^-]}$$

Oznaczając $[HCOO^-] = [H^+]_{HCOOH} = x$, otrzymujemy:

$$1,26 \cdot 10^{-4} = \frac{x(x + 9,90 \cdot 10^{-3})}{1,29 \cdot 10^{-1} - x},$$

$$x^2 + 1,00 \cdot 10^{-2}x - 1,62 \cdot 10^{-5} = 0,$$

$$x = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$\alpha = \frac{1,41 \cdot 10^{-3}}{1,29 \cdot 10^{-1}} = 1,09 \cdot 10^{-2},$$

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{3,06 \cdot 10^{-2}}{1,09 \cdot 10^{-2}} = 2,8.$$

Przykład 2

Zmieszano 150 cm³ 0,40 M NaOH z 500 cm³ 0,25 M NH₄OH. Obliczyć stężenie jonów amonowych w otrzymanym roztworze. I = 2A.

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: $pK_b = 4,40 \rightarrow K_b = 3,98 \cdot 10^{-5}$.

Jeżeli założyć, że w wyrażeniu na stałą równowagi (9.8) spełnione są nierówności:

$c_{NH_4OH} \gg [OH^-]_{NH_4OH} = [NH_4^+]$, $c_{NaOH} \gg [OH^-]_{NH_4OH}$, to stężenie jonów

pochoďzących z dysocjacji wodorotlenku amonu w obecnoŝci mocnej zasady jaką jest wodorotlenek sodu moŝna obliczyć ze wzoru uproszczonego (9.10):

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot c_{NaOH}}{c_{NH_4OH}}$$

Stęŝenie wodorotlenku sodu w roztworze po zmieszaniu oblicza się z bilansu:

$$150 \text{ cm}^3 \cdot 0,40 \text{ mol/dm}^3 = 650 \text{ cm}^3 \cdot c_{NaOH}$$

$$c_{NaOH} = 9,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Stęŝenie amoniaku w roztworze końcowym:

$$500 \text{ cm}^3 \cdot 0,25 \text{ mol/dm}^3 = 650 \text{ cm}^3 \cdot c_{NH_4OH}$$

$$c_{NH_4OH} = 0,192 \text{ mol/dm}^3$$

Przekształcenie wzoru (9.10) pozwala obliczyć stęŝenie jonów NH_4^+ :

$$[NH_4^+] = \frac{K_b \cdot c_{NH_4OH}}{c_{NaOH}} = \frac{3,98 \cdot 10^{-5} \cdot 0,192}{9,23 \cdot 10^{-2}} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Istotnie, stęŝenie jonów amonowych jest o ponad trzy rzędy mniejsze niż stęŝenie amoniaku i stęŝenie wodorotlenku sodu, co uzasadnia ŝrŝelnoŝć zastosowania uproszczonego wzoru (9.10) zamiast wzoru (9.8).

Przykłaď 3

Obliczyć pOH roztworu otrzymanego przez dodanie $3,6 \text{ cm}^3$ $0,0010 \text{ M NaOH}$ do $50,0 \text{ dm}^3$ roztworu $NaClO_4$. $I = 2A$.

Rozwiązanie

$$Z \text{ tabel: } pK_w = 13,97 \rightarrow 1,07 \cdot 10^{-14}$$

Stęŝenie NaOH po rozcieńczeniu moŝna obliczyć z bilansu licznoŝci NaOH:

$$3,6 \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 5,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot c'_{NaOH}$$

$$c'_{NaOH} = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^4} = 7,20 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Poniewaŝ $c_{NaOH} < 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, naleŝy więć uwzględnić wpływ dysocjacji wody. Stęŝenie jonów OH^- moŝna obliczyć z zależności (9.17):

$$[OH^-]^2 - [OH^-] \cdot c_{NaOH} - K_w = 0$$

$$[OH^-]^2 - [OH^-] \cdot 7,20 \cdot 10^{-8} - 1,07 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$\Delta = 5,18 \cdot 10^{-15} + 4,29 \cdot 10^{-14} = 4,80 \cdot 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 1,46 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

$$pCOH = 6,837$$

$$pCH = 13,97 - 6,84 = 7,13$$

Przykłaď 4

Obliczyć wszystkie stopnie dysocjacji kwasu fosforowego oraz stęŝenia jonów w roztworze o stęŝeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$. $I = 1B$ (przyjąć $pK_{a1} = 1,68$).

Rozwiązanie

$$Z \text{ tabel: } pK_{a2} = 6,34 \quad pK_{a3} = 11,30,$$

$$\text{czyli: } K_{a1} = 2,09 \cdot 10^{-2}, \quad K_{a2} = 4,57 \cdot 10^{-7}, \quad K_{a3} = 5,01 \cdot 10^{-12}$$

W bilansie uwzględniając wszystkie etapy dysocjacji:

$$c_{H_3PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

po stwierdzeniu, ŝe pierwsza stała dysocjacji jest znaczna, zaś druga i trzecia sę coraz mniejsze (kolejno o 5 rzęďów), moŝna przyjąć, ŝe stęŝenia jonów $H_2PO_4^-$ i PO_4^{3-} bęď pomijalnie małe w porównaniu z pozostałymi:

$$c_{H_3PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-]$$

(załoŝenie to jest identyczne z przyjęciem, ŝe na stęŝenie jonów H^+ w roztworze ma wpływ tylko pierwszy etap dysocjacji).

Znaczna wartoŝć stałej K_{a1} sugeruje, ŝe dla pierwszego etapu dysocjacji nie moŝemy stosować wzoru uproszczonego. Wykorzystując przyjęcie załoŝenia otrzymujemy:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{[H_2PO_4^-]^2}{c - [H_2PO_4^-]}$$

skąd po przekształceniu i podstawieniu danych:

$$[H_2PO_4^-]^2 + 2,09 \cdot 10^{-2} [H_2PO_4^-] - 2,09 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[H_2PO_4^-] = 0,0364 \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

(drugie rozwiązanie jako ujemne odpada).

Z drugiej stałej równowagi, zauważając, że $[H^+] = [H_2PO_4^-]$ otrzymujemy:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = [HPO_4^{2-}] = 4,57 \cdot 10^{-7}$$

Stężenie jonów PO_4^{3-} możemy teraz znaleźć z trzeciej stałej równowagi lub ze stałej ogólnej:

$$K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} = \frac{[H^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = \frac{[H^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]}{c - [H_2PO_4^-]}$$

po podstawieniu:

$$4,78 \cdot 10^{-20} = \frac{(0,0364)^3 \cdot [PO_4^{3-}]}{0,10 - 0,0364}$$

otrzymujemy:

$$[PO_4^{3-}] = 6,30 \cdot 10^{-17} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Podstawiając do pełnego równania bilansowego:

$$0,10 = 0,0636 + 0,0364 + 4,57 \cdot 10^{-7} + 6,30 \cdot 10^{-17} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

widzimy, że przyjęte założenia były słuszne.

Podobnie:

$$[H^+] = [H^+]_I + [H^+]_{II} + [H^+]_{III} = 0,0364 + 4,57 \cdot 10^{-7} + 6,30 \cdot 10^{-17} = 0,0364 \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Mając stężenia wszystkich interesujących nas jonów i cząsteczek liczymy stopnie dysocjacji z definicji:

$$\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c} = \frac{0,0364}{0,10} = 0,364 \text{ (= 36\%)},$$

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{4,57 \cdot 10^{-7}}{0,0364} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ (= } 1,3 \cdot 10^{-3}\text{\%)},$$

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,38 \cdot 10^{-10} \text{ (= } 1,4 \cdot 10^{-8}\text{\%)},$$

Wartość α_1 potwierdza również konieczność liczenia równania kwadratowego w przypadku pierwszego etapu dysocjacji, a niewielkie wartości α_2 i α_3 (mniejsze kolejno o więcej niż 2 rzędy) potwierdzają słuszność przyjętych założeń.

Przykład 5

Obliczyć pierwszy stopień dysocjacji kwasu selenawego, jeżeli drugi stopień dysocjacji jest równy $1,0 \cdot 10^{-5}$, $I = 3B$.

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_{a1} = 2,58$; $K_{a2} = 8,00 \rightarrow K_{a1} = 2,63 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 1,00 \cdot 10^{-8}$.

Pierwszy stopień dysocjacji można obliczyć ze wzoru (9.34), ponieważ $\alpha_2 < 1\%$, to:

$$\alpha_2 = \frac{[SeO_3^{2-}]}{[H^+]} = \frac{K_{a2}}{\alpha_1 \cdot c},$$

a brakując wartość stężenia analitycznego kwasu selenawego można obliczyć z prawa rozcieńczeń Ostwala dla pierwszego stadium dysocjacji, eliminując z tej zależności α_1 :

$$c \cdot \alpha_1 = \frac{K_{a2}}{\alpha_2},$$

$$K_{a1} = \frac{c^2 \cdot \alpha_1^2}{c - c \cdot \alpha_1} = \frac{\left[\frac{K_{a2}}{\alpha_2} \right]^2}{c - \frac{K_{a2}}{\alpha_2}}.$$

$$c = \frac{K_{a2}}{K_{a1} \cdot \alpha_2^2} + \frac{K_{a2}}{\alpha_2} = \frac{1,00 \cdot 10^{-6}}{2,63 \cdot 10^{-3}} + 1,00 \cdot 10^{-3} = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a2}}{c \cdot \alpha_2} = \frac{1,00 \cdot 10^{-8}}{1,38 \cdot 1,00 \cdot 10^{-8}} = 0,724$$

$$\alpha_1 = 72\%$$

Przykład 6

Obliczyć pCH i pCSO₄ 0,020 M H₂SO₄, I = 1A.

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: pK_{a2} = 1,12 → K_{a2} = 7,59 · 10⁻².

Ponieważ kwas siarkowy dysocjuje całkowicie w pierwszym etapie:

$$[H^+]_1 = c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+] = [H^+]_1 + [H^+]_2; \quad [HSO_4^-] = [H^+]_1 - [H^+]_2;$$

$$[SO_4^{2-}] = [H^+]_2 = x$$

[H⁺]₂ należy obliczyć z wyrażenia definiującego K_{a2}:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(c+x)x}{c-x}$$

Po podstawieniu danych liczbowych i przekształceniu otrzymuje się:

$$x^2 + 9,59 \cdot 10^{-2}x - 1,52 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\Delta = 1,53 \cdot 10^{-2}$$

$$x = 1,38 \cdot 10^{-2} = [SO_4^{2-}]$$

$$pCSO_4 = 1,86$$

$$[H^+] = c + x = 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,4 \cdot 10^{-2} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

$$pCH = 1,47$$

Przykład 7

Obliczyć pCH roztworu kwasu winowego ((CH₂)₂(COOH)₂) o stężeniu równym 3,16 · 10⁻⁴ mol/dm³. Przyjąć: K_{a1} = 9,12 · 10⁻⁴, K_{a2} = 4,27 · 10⁻⁵, I = const.

R o z w i ą z a n i e

Ponieważ dla kwasu winowego stałe dysocjacji K_{a1} i K_{a2} różnią się mniej niż o 2 rzędy, jony wodorowe w roztworze tego kwasu będą pochodziły z pierwszego i drugiego etapu dysocjacji w porównywalnych ilościach:

$$[H^+] = [H^+]_1 + [H^+]_2$$

Wartość [H⁺]₁ można obliczyć z wyrażenia na K_{a1} pomijając drugi stopień dysocjacji (pod warunkiem, że K_{a1} i K_{a2} różnią się co najmniej o 1 rząd). Zakładając, że [H⁺]₁ < c można zastosować uproszczony wzór (9.29):

$$[H^+]_1 = \sqrt{K_{a1} \cdot c} = \sqrt{9,12 \cdot 10^{-4} \cdot 3,16 \cdot 10^{-4}} = 5,37 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Ponieważ tak obliczona wartość stężenia jonów wodorowych jest większa od analitycznego stężenia kwasu winowego, obliczenie [H⁺]₁ należy powtórzyć stosując wzór (9.29) bez uproszczeń:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]_1^2}{c - [H^+]_1}$$

Przekształcając i podstawiając dane liczbowe otrzymuje się:

$$[H^+]_1^2 + 9,12 \cdot 10^{-4} [H^+]_1 - 2,88 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$\Delta = 8,32 \cdot 10^{-7} + 1,153 \cdot 10^{-6} = 1,98 \cdot 10^{-6}$$

$$[H^+]_1 = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Wartość [H⁺]₂ oblicza się ze wzoru (9.24) podstawiając:

$$[A^{-2}] = [(CH_2)_2(COO)_2^-] = [H^+]_2 \quad \text{ oraz } \quad [(CH_2)_2(COOH)(COO)] = [H^+]_1 - [H^+]_2$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]_2([H^+]_1 + [H^+]_2)}{[H^+]_1 - [H^+]_2}$$

Przekształcając ten wzór i podstawiając dane liczbowe otrzymuje się:

$$[H^+]_2^2 + 2,91 \cdot 10^{-4} [H^+]_2 - 1,06 \cdot 10^{-8} = 0,$$

$$\Delta = 8,48 \cdot 10^{-8} + 4,24 \cdot 10^{-8} = 12,71 \cdot 10^{-8},$$

$$[H^+]_2 = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Całkowite stężenie jonów wodorowych:

$$[H^+] = 2,48 \cdot 10^{-4} + 3,3 \cdot 10^{-5} = 2,81 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

$$pCH = 3,55.$$

Przykład 8

Ile razy zmieni się stężenie jonów SeO_3^{2-} w 0,100 M H_2SeO_3 po nasyceniu go gazowym HCl do osiągnięcia $pCH = 0,30$. $I = 3B$.

Rozwiązanie

$$Z \text{ tabel: } pK_{a1} = 2,58; \quad pK_{a2} = 8,00.$$

I. Stężenie jonów SeO_3^{2-} w pierwszym roztworze H_2SeO_3 można obliczyć z wyrażenia na K_{a2} :

$$K_{a2} = \frac{[H^+][\text{SeO}_3^{2-}]}{[\text{HSeO}_3^-]}$$

Jeżeli założy się, że stężenie jonów H^+ pochodzących z drugiego etapu dysocjacji jest znacznie mniejsze niż stężenie jonów H^+ pochodzących z pierwszego etapu, tzn. $[H^+]_2 \ll [H^+]_1$, można przyjąć, że $[H^+] = [H^+]_1$ oraz $[\text{HSeO}_3^-] = [H^+]$. Wówczas:

$$[\text{SeO}_3^{2-}] = [H^+]_2 = K_{a2} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Aby ocenić poprawność założenia, można obliczyć przybliżoną wartość $[H^+]_1$:

$$K_{a1} \approx \frac{[H^+]_1^2}{c},$$

$$[H^+]_1 \approx \sqrt{K_{a1} \cdot c} = \sqrt{2,63 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100} \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

czyli rzeczywiście $[H^+]_1 \gg [H^+]_2$.

II. Po dodaniu HCl można przyjąć, że stężenie jonów H^+ pochodzących z dysocjacji kwasu

selenawego jest bardzo małe w stosunku do stężenia kwasu solnego i do stężenia kwasu selenawego, tzn. że $[H^+]_1 \ll c_{\text{HCl}}$ i $[H^+]_1 \ll c_{\text{H}_2\text{SeO}_3}$. Poprawność tych założeń można ocenić z wyrażenia na K_{a1} . Uwzględniając, że $[\text{HSeO}_3^-] \approx [H^+]_1$:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][\text{HSeO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SeO}_3]} \approx \frac{c_{\text{HCl}} \cdot [H^+]_1}{c_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}$$

$$\log [H^+]_1 = -0,30 = -1 + 0,70,$$

$$c_{\text{HCl}} \approx [H^+]_1 \cdot c^\circ = 0,501 \text{ mol/dm}^3.$$

$$[H^+]_1 \approx K_{a1} \cdot \frac{c_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}{c_{\text{HCl}}} = 2,63 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,100}{0,501} \approx 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

czyli jest rzeczywiście o trzy rzędy mniejsze od c_{HCl} i jeszcze mniejsze od $c_{\text{H}_2\text{SeO}_3}$. Ponieważ powyższe założenia są poprawne można przyjąć:

$$[H^+] = c_{\text{HCl}} \quad \text{ i } \quad [\text{H}_2\text{SeO}_3] = c_{\text{H}_2\text{SeO}_3},$$

a stężenie jonów SeO_3^{2-} można obliczyć z wyrażenia na ogólną stałą dysocjacji:

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2 \cdot [\text{SeO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SeO}_3]}$$

$$[\text{SeO}_3^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}{c_{\text{HCl}}^2} = \frac{2,63 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 0,100}{(0,501)^2}$$

$$[\text{SeO}_3^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

$$\frac{[\text{SeO}_3^{2-}]_I}{[\text{SeO}_3^{2-}]_{II}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-8}}{1,05 \cdot 10^{-11}} = 9,5 \cdot 10^2.$$

9.4. ZADANIA

1. Do 100 cm³ roztworu amoniaku o stężeniu 0,10 mol/dm³ dodano 2,0 g stałego wodorotlenku sodu. Obliczyć p_{cH} NH₄⁺. I = 1A.
2. Obliczyć zmianę p_{cH} roztworu kwasu octowego o stężeniu 1,00 mol/dm³ po dodaniu do 200 cm³ tego roztworu 1,0 cm³ 0,50 M HCl. I = 1A.
3. p_{cH} roztworu kwasu azotowodorowego wynosi 3,72. Ile razy zmienił się stopień dysocjacji HN₃, jeśli do 1,00 dm³ tego roztworu dodano 1,0 cm³ 1,0 M HNO₃? I = 3A.
4. Obliczyć objętość 0,50 M HCl, jaką należy dodać do 500 cm³ 0,10 M HCN, aby uzyskać p_{cH} = 6,90. I = 2A.
5. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać roztwory: 0,25 M CH₃COOH i 0,10 M HCl, aby stężenie jonów octanowych zmalało dwukrotnie? I = 1A.
6. Ile razy zmienił się stopień dysocjacji 0,0090 M HCN po dodaniu do 500 cm³ roztworu tego kwasu 1,00 cm³ 0,50 M HCl? I = 2A.
7. Do 1,0 dm³ 0,010 M HNO₂ dodano niewielką objętość stężonego HClO₄, uzyskując roztwór o p_{cH} = 1,70. Obliczyć p_{cH} NO₂⁺. I = 1A.
8. Obliczyć zmianę p_{cH} roztworu kwasu mrówkowego, jeżeli do 1,0 dm³ 1,0·10⁻³ M HCOOH dodano 5,0 cm³ roztworu HCl o stężeniu c = 2,0·10⁻¹ mol/dm³. I = 3A.
9. Obliczyć masę stałego KOH, którą należy dodać do 1,00 dm³ roztworu amoniaku o stężeniu c = 0,025 mol/dm³, aby stężenie jonów amonowych w roztworze zmalało dziesięciokrotnie. I = 1A.
10. Obliczyć p_{cH} roztworu powstałego przez dodanie do 1750 cm³ roztworu NaClO₄ 2,0 g 5,0-procentowego roztworu kwasu octowego. Obliczyć zmianę p_{cH} tego roztworu po dodaniu do niego 2,0 cm³ 0,10 M HCl. I = 1A.
11. Obliczyć zmianę p_{cH}, jeżeli roztwór mocnego kwasu o stężeniu jonów wodorowych c = 2,5·10⁻³ mol/dm³ rozcieńczono 5000 razy. I = 1A.
12. 20,0 cm³ roztworu KOH o stężeniu c = 0,020 mol/dm³ dodano do 1,50 m³ roztworu NaClO₄. Obliczyć zmianę p_{cH} roztworu KOH. I = 1A.

13. Obliczyć zmianę p_{cH}, jeżeli 1,0-procentowy roztwór HCl (d = 1,003 g/cm³) rozcieńczono: a) 500-krotnie, b) 5,0·10⁵-krotnie. I = 1A.
14. Obliczyć p_{cH} roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 36,5 mg gazowego chlorowodoru w 10,0 m³ roztworu NaClO₄. I = 3A.
15. Do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ wprowadzono 1,00 cm³ 44,0-procentowego roztworu KOH (d = 1,46 g/cm³) i dopełniono do kreski roztworem NaClO₄. Następnie 1,00 cm³ otrzymanego roztworu wprowadzono do drugiej kolby o pojemności 1000 cm³ i uzupełniono do kreski roztworem NaClO₄. 100 cm³, 10,0 cm³ i 1,00 cm³ roztworu z drugiej kolby miarowej wprowadzono do trzech kolb o tej samej pojemności i również uzupełniono zawartość kolb roztworem NaClO₄. Obliczyć p_{cH} roztworów w trzech ostatnich kolbach. I = 3A.
16. Obliczyć p_{cH} 0,10 M H₂S. I = 1A.
17. Obliczyć stężenia molowe wszystkich jonów pochodzących z dysocjacji kwasu węglowego w 0,010 M H₂CO₃. I = 1A.
18. Obliczyć analityczne stężenie procentowe roztworu kwasu selenowego H₂SeO₃, jeżeli p_{cH} tego roztworu jest równe 3,00. Gęstość roztworu jest równa 1,11 g/cm³. I = 3B.
19. Obliczyć oba stopnie dysocjacji kwasu węglowego w 0,050-procentowym roztworze CO₂ (zakłada się, że cały CO₂ przechodzi w H₂CO₃). Gęstość roztworu d = 1,25 g/cm³. I = 3,5A.
20. Obliczyć stężenia molowe wszystkich jonów pochodzących z dysocjacji kwasu selenowego w 0,010 M H₂SeO₃. I = 3B.
21. Obliczyć wszystkie stopnie dysocjacji kwasu fosforowego w 0,25 M H₃PO₄. I = 1B. Przyjąć wartość pK_{a1} = 1,68.
22. Obliczyć stężenia każdej z form jonów powstałych z dysocjacji kwasu fosforowego H₃PO₄ w roztworze o c = 0,010 mol/dm³. O ile zmieni się wartość p_{cH} roztworu, jeśli ulegnie on dziesięciokrotnemu rozcieńczeniu? I = 1B. Przyjąć wartość pK_{a1} = 1,68.
23. Obliczyć pierwszy stopień dysocjacji kwasu węglowego, jeżeli drugi stopień dysocjacji jest równy 3,3·10⁻⁵. I = 1A.
24. Obliczyć stężenie jonów SO₄²⁻ oraz wartość p_{cH} 2,0-procentowego roztworu H₂SO₄ (d = 1,075 g/cm³). Jak zmieni się [SO₄²⁻], jeśli roztwór rozcieńczy się dziesięciokrotnie? I = 1A.

25. 250 cm³ roztworu kwasu szczawowego otrzymano przez rozpuszczenie 0,1575 g krystalicznego H₂C₂O₄·2H₂O. Obliczyć pH roztworu. I = 1A.

26. Obliczyć pH 0,10 M H₂S, w którym stężenie jonów S²⁻ pozostających w równowadze z dodanym HCl wynosi 2,6·10⁻¹⁹ mol/dm³. I = 1A.

27. Obliczyć pH roztworu H₃PO₄, w którego 200 cm³, w równowadze z dodanym HCl, znajduje się 1,0·10⁻¹⁹ mola jonów PO₄³⁻, a stężenie niedysocjowanych cząsteczek H₃PO₄ wynosi 0,12 mol/dm³. Przyjąć wartości: pK_{a1} = 1,68; pK_{a2} = 6,34; pK_{a3} = 11,30.

28. Odważono 1,26 g H₂C₂O₄·2H₂O i umieszczono w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³. Po uzupełnieniu objętości roztworem NaClO₄ odpipetowano 20 cm³ roztworu do innej kolby i rozcieńczono do objętości 50 cm³. Obliczyć stężenia jonów HC₂O₄⁻ i C₂O₄²⁻ w otrzymanym roztworze. I = 1A.

29. Obliczyć pH i stężenie jonów chromianowych CrO₄²⁻ w 5,0·10⁻⁵ M H₂CrO₄. I = 3A.

30. W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać ze sobą roztwory: 0,10 M H₂SeO₃ (kwasu selenawego) i 0,10 M HCl, aby pSeO₃ = 9,67? I = 3B.

Rozdział 10

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH BUFOROWYCH

10.1. OKREŚLENIE BUFORU. pH I POJEMNOŚĆ BUFORU

W chemii często spotyka się pojęcie roztworu buforowego zwanego krótko buforem. Roztwory buforowe definiuje się podając składniki, z których te roztwory powstają (a), bądź też podając podstawowe właściwości tych roztworów (b):

- a) *Roztworem buforowym nazywany jest roztwór:*
- słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem (np. NH₄OH i NH₄Cl),
 - słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą (np. CH₃COOH i CH₃COONa),
 - dwóch soli słabego kwasu wielozasadowego z mocną zasadą lub dwóch soli słabej zasady dysocjującej wielokrotnie z mocnym kwasem (np. NaH₂PO₄ i Na₂HPO₄ lub K₂HPO₄ i K₃PO₄).

- b) *Bufory są to roztwory, których pH prawie nie zmienia się przy znacznych rozcieńczeniach, oraz w których dodatek niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady powoduje wielokrotnie mniejsze zmiany stężenia jonów H⁺ niż taki sam dodatek kwasu lub zasady do roztworu nie zawierającego buforu.*

Roztwory buforowe odgrywają istotną rolę nie tylko w chemii analitycznej, lecz także we wszystkich innych działach chemii, w technologii chemicznej, biochemii i w biologii, wszędzie tam gdzie występują w roztworach równowagi kwasowo-zasadowe. Przykładem zastosowania buforu może być proces wytrącania siarczku cynku. Aby zachodziło wytrącanie osadu ZnS z roztworu soli cynku, w roztworze musi być odpowiednio duże stężenie jonów siarczkowych. W roztworze, przez który przepływa strumień gazowego siarkowodoru stężenie jonów H⁺ jest niewielkie ([H⁺] = 1,12·10⁻⁴ (mol/dm³) gdy I = 1A), a stężenie jonów S²⁻, choć bardzo małe ([S²⁻] = 3,3·10⁻¹⁴ (mol/dm³)), wystarcza do tego, aby rozpoczął się proces wytrącania ZnS. Jednak w miarę postępowania reakcji Zn²⁺ + H₂S = ZnS + 2H⁺, stężenie jonów H⁺ szybko wzrasta, cofa się dysocjacja H₂S i stężenie jonów S²⁻ staje się za małe, żeby pozostałe w roztworze jony Zn²⁺ mogły wytrącać się w postaci ZnS. Dodatek odpowiedniego buforu zapobiega większym zmianom stężenia jonów H⁺ i umożliwia wytrącanie się ZnS aż do chwili, gdy stężenie jonów Zn²⁺ w roztworze stanie się praktycznie niewykrywalne.

Równowagi jonowe w roztworach zawierających słaby kwas HA i jego sól MA opisuje stała dysocjacji kwasu HA. Jeżeli pominie się przypadki roztworów buforowych, w których stężenie

jednego lub obu składników jest mniejsze od 10^{-6} mol/dm³, nie musi się uwzględniać wpływu jonów pochodzących z dysocjacji wody na ustalającą się równowagę. Zakłada się zwykle, że wprowadzona sól MA dysocjuje całkowicie:

$$[A^-]_s = [M^+] = c_s, \quad (10.1)$$

gdzie c_s oznacza stężenie analityczne soli MA. (Gdy do sporządzenia roztworu buforowego użyjemy soli typu MA_2 dysocjującej według równania $MA_2 = M^{2+} + 2A^-$, np. $Ca(CH_3COO)_2$, wówczas oczywiście $[A^-]_s = 2c_s$).

W roztworze słabego kwasu i jego soli spełnione są zależności:

$$c_k = [HA] + [A^-]_k, \quad (10.2)$$

$$[A^-] = [A^-]_s + [A^-]_k, \quad (10.3)$$

gdzie c_k oznacza stężenie analityczne słabego kwasu HA.

Podstawiając wyrażenia (10.1) - (10.3) do wzoru na stałą dysocjacji kwasu HA, otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot (c_s + [A^-]_k)}{c_k - [A^-]_k}. \quad (10.4a)$$

Jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów zmieniających stężenie jonów H^+ , to $[H^+] = [A^-]_k$ i można wzór (10.4a) zapisać następująco:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot (c_s + [H^+])}{c_k - [H^+]}. \quad (10.4b)$$

Korzystając z zależności (10.4), można obliczyć pH roztworu buforowego typu kwas-sól.

Analogiczne zależności można otrzymać dla roztworów buforowych typu zasada-sól:

$$K_b = \frac{[B^-] \cdot [OH^-]}{[BOH]} = \frac{(c_s + [B^-]_k) \cdot [OH^-]}{c_z - [B^-]_k}, \quad (10.5a)$$

a jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów zmieniających stężenie jonów OH^- :

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot (c_s + [OH^-])}{c_z - [OH^-]} \quad (10.5b)$$

i dla roztworów buforowych typu sól-sól (dwie sole tego samego słabego kwasu wielozasadowego) pod nieobecność innych elektrolitów zmieniających stężenie jonów H^+ :

$$K_{an} = \frac{[H^+] \cdot (c_{s2} + [H^+])}{c_{s1} - [H^+]}, \quad (10.6)$$

gdzie: c_{s1} , c_{s2} - analityczne stężenie $(n-1)$ - i n -rzędowej soli słabego kwasu.

W większości przypadków stężenia soli i słabego elektrolitu są dużo większe od $[H^+]$ i zależności (10.4b), (10.5b) i (10.6) można uprościć, np. dla słabego kwasu i jego soli:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot c_s}{c_k}, \quad (10.7)$$

Ponieważ stosunek c_s do c_k przy rozcieńczaniu roztworu buforowego nie ulega zmianie, w tym przypadku zgodnie ze wzorem (10.7) również nie zmienia się stężenie jonów $[H^+]$, a tym samym pH roztworu. Jest to prawdziwe dopóty, dopóki słusze jest założenie o małym stopniu dysocjacji kwasu HA. Ponieważ $c_s = \frac{n_s}{V}$ i $c_k = \frac{n_k}{V}$, gdzie V jest objętością roztworu buforowego, można wzór (10.7) przedstawić jako:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot n_s}{n_k}. \quad (10.8)$$

Ten ostatni wzór umożliwia proste obliczanie zmiany pH roztworu buforowego przy dodawaniu niewielkich ilości mocnego kwasu HX czy mocnej zasady MOH.

Jeżeli do roztworu buforu (zawierającego n_k moli słabego kwasu i n_s moli soli) dodamy n_{MOH} moli mocnej zasady, to zajdzie reakcja:



w wyniku której n_{MOH} moli silnej zasady przereagowuje z taką samą liczbą słabego kwasu. Skutkiem tego będzie zmniejszenie liczności słabego kwasu HA (o n_{MOH}) i zwiększenie liczności jego soli, czyli liczności A^- (również o n_{MOH}). Zależność (10.8) można wówczas zapisać jako:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot (n_s + n_{MOH})}{n_k - n_{MOH}}, \quad (10.9)$$

Jeśli natomiast do roztworu buforu dodamy n_{HX} moli mocnego kwasu, zajdzie reakcja między anionami soli a jonami H^+ z mocnego kwasu:



Jei wynikiem będzie zmniejszenie liczności anionów słabego kwasu (o n_{HX}) i zwiększenie liczności kwasu niedysocjowanego (również o n_{HX}), skąd:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot (n_s - n_{HX})}{n_k + n_{HX}} \quad (10.10)$$

Z zależności (10.9) i (10.10) łatwo zauważyć, że gdy do buforu dodamy taką licznosc monej zasady, że $n_{NaOH} = n_k$, lub taką licznosc mocnego kwasu, że $n_{HX} = n_s$, to rozwór przestaje być buforem.

Zależności podobne do powyższej przedstawionych można łatwo wyprowadzić dla pozostałych typów rozworów buforowych.

Ważliwość buforu na dodatek silnego kwasu czy zasady określa się definiując pojemność buforu na kwas i zasadę:

Pojemność buforu na kwas, jest to licznosc mocnego kwasu, jaką należy dodać do 1,00 dm³ rozworu buforowego, aby zmienić jego pCH o jednosc.

Pojemność buforu na zasadę definiuje się podobnie.

Pojemność buforu nie zależy od rodzaju buforu, lecz od stężenia obu składników buforu.

Pojemność jest tym większa, im większe są stężenia składników buforu.

Pojemności buforu na kwas i zasadę są sobie równe, gdy $n_k = n_s$ (w buforze typu kwas-sól), $n_k = n_s$ (zasada-sól) lub $n_{s1} = n_{s2}$ (dwie sole kwasu wielozasadowego). Gdy licznosci są różne, to pojemności buforu na kwas i zasadę są różne i zależą od licznosci składników.

Rozwory buforowe otrzymuje się przez zmieszanie rozworów obu składników buforu lub w wyniku reakcji chemicznych w rozworach:

- mocnego kwasu i słabej zasady, jeśli $n_k > n_{HX}$ (np. HCl + NH₄OH);
- mocnej zasady i słabego kwasu, jeśli $n_k > n_{NaOH}$ (np. NaOH + HCOOH);
- silnego kwasu i soli słabego kwasu, jeśli $n_s > n_{HX}$ (np. HCl + CH₃COONa);
- silnej zasady i soli słabej zasady, jeśli $n_s > n_{NaOH}$ (np. NaOH + NH₄NO₃).

Ograniczone działanie buforujące mają również rozwory zawierające tylko sól słabego kwasu (buforują dodatek mocnego kwasu) lub sól słabej zasady (buforują dodatek mocnej zasady).

Przykłady takiego działania można znaleźć w zadaniach rozdziału 11.

10.2. PRZYKŁADY

Przykład 1

W 50,0 cm³ 0,020 M CH₃COOH rozpuszczono 164 mg stałego octanu sodu. Obliczyć pCH tego rozworu. I = 1A.

Z tabel: pK_a = 4,55.

Rozwiązanie

Do obliczenia pCH tego buforu, oprócz znajomości podanego w zadaniu stężenia molowego kwasu, potrzebne jest stężenie molowe soli:

$$c_s = \frac{m_s}{M_s \cdot V} = \frac{0,164}{82,03 \cdot 0,0500} = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Zakładając, że $[H^+] < c_k$ i $[H^+] < c_s$, można uproszczyć wyrażenie na stałą dysocjacji:

$$K_a = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+] \cdot ([H^+] + c_s)}{c_k - [H^+]} = \frac{[H^+] \cdot c_s}{c_k}$$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c_k}{c_s} = 10^{-4,55} \cdot \frac{0,020}{0,040} = 10^{-4,55-0,30} =$$

$$= 10^{-4,85} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$pCH = 4,85.$$

Porównanie wartości $[H^+]$, c_k i c_s potwierdza poprawność założenia upraszczających.

Przykład 2

Obliczyć masę Na₂HPO₄, która należy dodać do 250 cm³ rozworu zawierającego 0,100 mola NaH₂PO₄, aby po dopełnieniu objętości do 1,00 dm³ pCH rozworu wynosiło 7,00. I = 1B.

Rozwiązanie

Z tabel: pK_{a2} = 6,34; pK_{a3} = 11,3.

Równowagę jonową w rozworze przedstawia reakcja:



Ponieważ $[H^+] = 10^{-7,00}$ (mol/dm³) jest dużo mniejsze od $c_{NaH_2PO_4} = 10^{-1,00}$ mol/dm³, to zakładając, że $[H^+] < c_{NaH_2PO_4}$, można przekształcić wzór na K_{a2}:

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H^+] \cdot ([H^+] + c_{Na_2HPO_4})}{c_{NaH_2PO_4} - [H^+]} = \frac{[H^+] \cdot n_{Na_2HPO_4}}{n_{NaH_2PO_4}}$$

Masę dodanego Na₂HPO₄ obliczamy z licznosci:

$$n_{Na_2HPO_4} = K_{a2} \cdot \frac{n_{NaH_2PO_4}}{[H^+]} = 10^{-6,34} \cdot \frac{0,100}{10^{-7,00}},$$

$$n_{Na_2HPO_4} = 10^{-0,34} = 4,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

(ponieważ $10^{-7,00} \text{ mol/dm}^3 < < 4,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, założenie zrobione powyżej było poprawne).
Masa dodanej soli wynosi:

$$m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,457 \cdot 142 = 70 \text{ g}.$$

Przykład 3

1500 cm^3 1,00 M NH_4OH pochłonęło pewną ilość gazowego chlorowodoru w wyniku czego stężenie jonów wodorowych zwiększyło się dwukrotnie. Jaka objętość chlorowodoru, odmierzona w warunkach normalnych, została pochłonięta? I = 2A.

Rozwiązanie

Z tabeli: $\text{p}K_b = 4,40$; $\text{p}K_w = 13,97$.

Ileżeli w zasadzie amonowej pochłaniany jest chlorowódór, to w roztworze zachodzi reakcja, którą cząsteczkowo można zapisać w formie:



W zależności od tego, jakie są wzajemne licznosci reagentów, roztwór po reakcji będzie miał różny charakter. Jeśli $n_{\text{HCl}} < n_{\text{NH}_4\text{OH}}$, to otrzyma się roztwór buforowy, jeśli $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_4\text{OH}}$, to będzie to roztwór soli - chlorku amonu, a jeśli $n_{\text{HCl}} > n_{\text{NH}_4\text{OH}}$, to otrzymamy roztwór kwasu solnego i NH_4Cl . Zmianom charakteru roztworu towarzyszy zmiana stężenia jonów wodorowych, tym większa, im więcej HCl zostanie pochłonięte. W przypadku przedstawionym w zadaniu zmiana jest niewielka, co sugeruje potraktowanie tego przypadku jako roztworu buforowego.

Aby obliczyć objętość pochłoniętego chlorowodoru, należy znać jego licznosc. Licznosc HCl jest równa licznosci powstałej soli NH_4Cl .

Jeśli stężenia NH_4OH i NH_4Cl w otrzymanym buforze nie są zbyt małe, to:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot ([\text{OH}^-] + c_s)}{c_s - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot n_s}{n_s},$$

gdzie: $n_s = n_{\text{HCl}}$, $n_s = n_s^0 - n_{\text{HCl}}$, n_s^0 - początkowa licznosc amoniaku.

Z wzajemnych zależności stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych w roztworach wodnych wynika, że dwukrotny wzrost stężenia jonów wodorowych oznacza dwukrotny spadek stężenia jonów wodorotlenowych, tzn: $[\text{OH}^-] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]_0$, gdzie $[\text{OH}^-]_0$ oznacza stężenie jonów OH^- w roztworze NH_4OH przed procesem pochłaniania chlorowodoru. Wartość $[\text{OH}^-]_0$ można obliczyć z uproszczonego wzoru (8.18):

$$[\text{OH}^-]_0 = \sqrt{K_b \cdot c_s^0} = \sqrt{10^{-4,40} \cdot 1,0} = 10^{-2,20} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Oznaczając $n_{\text{HCl}} = x$ i podstawiając dane do wzoru wyprowadzonego poprzednio, otrzymuje się: Porównanie wartości $n_{\text{HCl}} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ z wartością $n_s^0 = 1,50 \text{ mol}$ upewnia, że jest to

przypadek roztworu buforowego.

$$K_b = 10^{-4,40} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot n_{\text{HCl}}}{n_s^0 - n_{\text{HCl}}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-2,20} \cdot x}{1,50 - x}$$

$$(0,5 \cdot 10^{-2,20} + 10^{-4,40}) x = 1,50 \cdot 10^{-4,40}$$

$$x = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Objętość pochłoniętego gazowego chlorowodoru wynosi:

$$V_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{mol}} = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 0,42 \text{ dm}^3.$$

Przykład 4

10,0 cm^3 1,0 M HCl dodano do: a) 1000 cm^3 0,10 M NaCl, b) 1,00 dm^3 buforu octanowego (0,10 M CH_3COOH , 0,20 M CH_3COONa). Obliczyć zmianę pch w obu roztworach. I = 1A.

Rozwiązanie

Z tabeli: $\text{p}K_a = 4,55$; $\text{p}K_w = 13,80$.

a) Roztwór NaCl przed dodaniem kwasu solnego jest obojętny, stąd jego pch = 6,90. Dodanie kwasu solnego do roztworu NaCl traktuje się jak rozcieńczenie tego kwasu.

$$c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}} = c'_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{NaCl}} + V_{\text{HCl}}),$$

$$10,0 \cdot 1,0 = c' \cdot 1010, \quad c' = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Ponieważ $[\text{H}^+] = c'_{\text{HCl}}$, więc pch = 2,00.

b) pch roztworu buforowego przed i po dodaniu kwasu solnego oblicza się ze wzoru (10.8) i (10.10).

Przed dodaniem kwasu solnego:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{n_k}{n_s} = 10^{-4,55} \cdot \frac{0,10}{0,20},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,85} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad \text{pch} = 4,85.$$

Po dodaniu kwasu solnego:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{n_k + n_{HCl}}{n_s - n_{HCl}} = 10^{-4,55} \cdot \frac{0,10 + 0,01}{0,20 - 0,01}$$

$$[H^+] = 10^{-4,79} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad pCH = 4,79$$

Zmiany pCH wynoszą:

$$a) \Delta pCH = 4,90,$$

$$b) \Delta pCH = 0,06$$

Przykład 5

Znaleźć stężenie jonów wodorowych i pCH buforu ($HNO_2 + NaNO_2$), jeżeli stężenie kwasu azotawego (azotowego(III)) wynosi $0,10 \text{ mol/dm}^3$, a azotynu sodu $0,020 \text{ mol/dm}^3$. $I = 1A$.

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_a = 2,87$.

Wartość $K_{HNO_2} \approx 10^{-3}$ oznacza, że kwas azotawy dysocjuje w znacznym stopniu. Dlatego też obliczając pCH należy brać pod uwagę fakt, że stężenie równowagowe niedysocjowanych cząsteczek będzie prawdopodobnie mniejsze niż stężenie analityczne kwasu, natomiast stężenie równowagowe anionów NO_2^- będzie sumą stężeń tych jonów pochodzących z dysocjacji soli ($[NO_2^-]_s = c_s$) i dysocjacji kwasu ($[NO_2^-]_k = [H^+]$).

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{[H^+] \cdot ([H^+] + c_s)}{c_k - [H^+]} = \frac{[H^+] \cdot ([H^+] + 0,0200)}{0,10 - [H^+]} = 1,35 \cdot 10^{-3}$$

Po przekształceniu, oznaczając $[H^+] = x$, otrzymuje się:

$$x^2 + 2,14 \cdot 10^{-2} x - 1,35 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, \quad pCH = 2,29$$

Zastosowanie wzoru (10.4) jest uzasadnione. Z porównania wartości c_k , c_s i $[H^+]$ widać, że użycie wzoru (10.7) prowadziłoby do błędnego wyniku, gdyż różnica między $[H^+]$ a pozostałymi stężeniami jest mniejsza niż 2 rzędy.

Przykład 6

Jaki jest stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w roztworze buforowym, który w 500 cm^3 zawiera $15,0 \text{ g HCOOH}$ i $13,0 \text{ g HCOOK}$? Jaki będzie stopień dysocjacji tego kwasu po 1000-krotnym rozcieńczeniu roztworu? $I = 3A$.

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_a = 3,90$.

W roztworze buforowym jony H^+ pochodzą tylko z dysocjacji kwasu, tzn.:

$$[H^+] = c_k \cdot \alpha$$

Jony $HCOO^-$ pochodzą z dysocjacji kwasu i soli. Wzór na stałą dysocjacji kwasu można więc przekształcić następująco:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]} = K_a \cdot \frac{c_k \cdot (1 - \alpha)}{c_s + c_k \cdot \alpha}$$

Z porównania obu wzorów i podzieleniu przez c_k otrzymuje się:

$$\alpha = \frac{K_a (1 - \alpha)}{c_s + c_k \cdot \alpha}$$

W przypadku roztworów buforowych, dysocjacja słabego elektrolitu jest zwykle niewielka i stopień dysocjacji jest mniejszy od 1%. Jeśli w dodatku stężenia kwasu i jego soli są zbliżone, to człon $c_k \cdot \alpha$ w mianowniku jest do zaniedbania i wówczas poprzedni wzór znacznie się upraszcza:

$$\alpha = \frac{K_a}{c_s}$$

Przed rozcieńczeniem:

$$c_k = \frac{m_{HCOOH}}{M_{HCOOH} \cdot V} = \frac{15,0}{46,03 \cdot 0,500} = 0,652 \text{ mol/dm}^3$$

$$c_s = \frac{m_{HCOOK}}{M_{HCOOK} \cdot V} = \frac{13,0}{84,11 \cdot 0,500} = 0,309 \text{ mol/dm}^3$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{c_s} = \frac{10^{-3,90}}{0,309} = 4,07 \cdot 10^{-4} = 0,041 \%$$

Stopień dysocjacji jest znacznie mniejszy od 1%, a więc uzasadnione było użycie wzoru uproszczonego.

Po rozcieńczeniu $c_s = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Stosując wzór uproszczony otrzymujemy:

$$\alpha_2 = \frac{K_a}{c_s} = \frac{10^{-3,90}}{3,09 \cdot 10^{-4}} = 0,407 = 41 \%$$

Wynik ten można potraktować tylko jako oszacowanie ponieważ $\alpha > 1\%$. Właściwą wartość stopnia dysocjacji po rozcieńczeniu należy obliczyć z pełnej zależności. Jej uporządkowanie daje równanie kwadratowe ze względu na α :

$$c_k \cdot \alpha^2 + (c_s + K_a)\alpha - K_a = 0$$

Po podstawieniu danych i pomnożeniu przez 10^4 otrzymuje się:

$$6,52\alpha_2^2 + 4,35\alpha_2 - 1,26 = 0,$$

$$\alpha_2 = 0,218 = 22 \%$$

10.3. ZADANIA

1. Stężenie jonów wodorowych w 500 cm^3 roztworu zawierającego CH_3COOH i CH_3COONa wynosi $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Stężenie octanu sodu w tym roztworze wynosi $0,18 \text{ mol/dm}^3$. Obliczyć stężenie kwasu octowego. $I = 1A$.
2. Do $2,00 \text{ dm}^3$ $0,15 \text{ M}$ CH_3COOH dodano $0,15 \text{ mola}$ octanu wapnia. Jakie jest pH otrzymanego roztworu? $I = 1A$.
3. $21,0 \text{ g}$ NH_4Cl rozpuszczono w $1,000 \text{ dm}^3$ roztworu NH_4OH o stężeniu $0,21 \text{ mol/dm}^3$. Jakie jest pH otrzymanego roztworu? $I = 2A$.
4. Obliczyć masę octanu sodu, który należy rozpuścić w 500 cm^3 $0,20 \text{ M}$ CH_3COOH , aby stężenie jonów wodorowych wynosiło $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. $I = 1A$.
5. W jakim stosunku objęściowym należy zmieszać roztwory NH_4Cl i NH_4OH , oba o jednakowym stężeniu równym $0,10 \text{ mol/dm}^3$, aby pOH wynosiło $5,00$? $I = 1A$.
6. W 1200 cm^3 $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ HCOOH (kwasu mrowkowego) rozpuszczono $2,00 \text{ g}$ mrowczanu potasu oraz $1,00 \text{ g}$ mrowczanu sodu. Obliczyć pH. $I = 3A$.
7. pH buforu amonowego wynosi $9,98$. Bufor ten powstał w wyniku zmisczenia 1 (dokładnie) objęści $10,0$ -procentowego roztworu NH_3 z 12 (dokładnie) objęściami roztworu NH_4Cl o nieznanym stężeniu. Obliczyć stężenie użytego roztworu chlorku amonu w mol/dm^3 . Gęstość roztworów przyjąć za równą $1,15 \text{ g/cm}^3$. $I = 2A$.
8. Obliczyć masę NH_4Cl , który rozpuszczono w 200 cm^3 $0,10 \text{ M}$ NH_4OH , jeżeli stężenie jonów wodorotlenowych w uzyskanym roztworze wynosi dokładnie $1/100$ pierwotnego stężenia tych jonów. $I = 2A$.
9. Do 1000 cm^3 buforu amonowego, w którym stężenie NH_4Cl wynosi $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a pH = $9,70$, dodano 100 cm^3 $1,00 \text{ M}$ NH_4OH . Jak zmieni się pH buforu? $I = 2A$.

10. Do zlewki wlało kolejno 100 cm^3 $1,00 \text{ M}$ NH_4OH , następnie 200 cm^3 $0,021 \text{ M}$ NH_4Cl oraz 150 cm^3 $1,00 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Jakie było pH roztworów znajdujących się kolejno w zlewce? $I = 2A$.

11. Zmieszano 30 cm^3 $0,20 \text{ M}$ CH_3COOH z pewną objętością $0,20 \text{ M}$ CH_3COONa . pH tak uzyskanego roztworu wynosi $5,13$. Jaka była objętość roztworu CH_3COONa ? $I = 1A$.

12. W 920 cm^3 roztworu znajduje się $1,53 \text{ mola}$ NH_3 i $0,153 \text{ mola}$ NH_4Cl . Obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych w tym roztworze. $I = 2A$.

13. Obliczyć pH roztworu powstałego przez zmieszanie $2,0 \text{ dm}^3$ $1,00$ -procentowego kwasu mrowkowego o gęstości $1,22 \text{ g/cm}^3$ z $8,0 \text{ dm}^3$ roztworu mrowczanu sodu o stężeniu $0,15 \text{ mol/dm}^3$. $I = 3A$.

14. Obliczyć masę octanu sodu, który należy rozpuścić w $0,50 \text{ dm}^3$ $0,20 \text{ M}$ CH_3COOH , aby pH otrzymanego buforu różniło się o 2 jednostki od pH roztworu kwasu octowego. $I = 1A$.

15. 1000 cm^3 gazowego CO_2 (war. norm.) zostało zaabsorbowane w 150 cm^3 $1,00 \text{ M}$ Na_2CO_3 . Jakie jest pH otrzymanego roztworu? $I = 3,5A$.

CO_2 absorbuje się w roztworze Na_2CO_3 na skutek reakcji: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$.

16. Obliczyć pH roztworu, jeżeli wiadomo, że w $0,500 \text{ dm}^3$ tego roztworu znajduje się $0,253 \text{ mola}$ NaH_2PO_4 i $7,47 \cdot 10^{-2} \text{ mola}$ K_2HPO_4 . $I = 1B$.

17. W roztworze NaOH zostało pochłonięte $14,6 \text{ dm}^3$ CO_2 odmierzonego w warunkach normalnych. Po zakończeniu procesu w 1200 cm^3 tego roztworu znajdowało się $0,235 \text{ mola}$ Na_2CO_3 , a resztę stanowił NaHCO_3 . Znaleźć pOH tego roztworu. $I = 3,5A$.

Tworzenie Na_2CO_3 i NaHCO_3 można przedstawić równaniami:



18. W buforze węglanowym liczności NaHCO_3 i Na_2CO_3 w $2,50 \text{ dm}^3$ wynoszą odpowiednio: $7,0 \cdot 10^{-3}$ i $3,50 \cdot 10^{-2} \text{ mola}$. Jak zmieni się pH buforu, jeżeli w tym roztworze rozpuści się dodatkowo 250 cm^3 CO_2 , odmierzonego w warunkach normalnych? $I = 1A$. Podczas pochłaniania CO_2 zachodzi reakcja: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$.

19. Do 200 cm^3 $0,250 \text{ M}$ Na_2CO_3 dodano 200 cm^3 kwasu solnego o nieznanym stężeniu. pH tak otrzymanego roztworu wynosiło $9,40$. Znaleźć stężenie kwasu solnego. $I = 1A$.

20. Do 100 cm^3 $0,0700 \text{ M}$ HCl wlało 400 cm^3 $0,0350 \text{ M}$ NH_4OH . Jakie będzie pH roztworu? $I = 1A$.

21. Do 0,300 dm³ roztworu NH_4Cl o nieznanym stężeniu dodano 100 cm³ 0,0205 M NaOH , w wyniku czego pH roztworu jest równy 9,54. Znaleźć stężenie roztworu NH_4Cl . $I = 1A$.
22. Do 1,50 dm³ 1,00 M CH_3COOH wrzucono kawałek metalicznego sodu o masie 10,0 g. Jakie jest pH otrzymanego roztworu? $I = 1A$.
23. W laboratorium znajduje się 0,20 M KOH oraz lodowaty kwas octowy 100-procentowy ($d = 1,05 \text{ g/cm}^3$). Jakie objętości każdego z odczynników należy zużyć, aby przygotować 2,00 dm³ buforu octanowego, w którym $c_{\text{sol}} = c_{\text{kwasu}} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$? Jakie jest pH tego buforu? $I = 1A$.
24. Obliczyć zmianę pH 2,50·10⁻³ M NaOH po dodaniu do 750 cm³ tego roztworu 150 cm³ 0,300 M CH_3COOH . $I = 1A$.
25. W pewnej objętości roztworu amoniaku znajdowało się 0,170 g NH_3 . Do tego roztworu dodano pewną ilość kwasu azotowego, w wyniku czego 0,100 g amoniaku przereagowało z kwasem. Objętość końcowa roztworu wynosi 570 cm³. Jakie jest pH tego roztworu? $I = 2A$.
26. W laboratorium znajduje się roztwór NaOH o stężeniu 50,8 % i gęstości 1,52 g/cm³. Jaką objętość tego roztworu należy dodać do 1000 cm³ 0,020 M HNO_3 , aby pH uzyskanego roztworu wynosiło 4,00? $I = 1A$.
27. 200 cm³ roztworu zawierającego 9,24 g octanu sodowego zmieszano z 100 cm³ 0,20 M HCl . Jakie jest pH tego roztworu? $I = 1A$.
28. Zmieszano 150 cm³ zasady metyloaminowej ($\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{OH}$) oraz 250 cm³ roztworu chlorowodoru metyloaminy ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$). Stężenia obu roztworów były takie same i wynosiły 0,010 mol/dm³. Znaleźć pK_b zasady metyloaminowej, jeżeli wiadomo, że pOH tego buforu wynosi 3,51. $I = \text{const}$.
29. W 0,500 dm³ roztworu znajduje się 1,00 g kwasu mrówkowego i 1,00 g mrówczanu potasu. pH tego roztworu wynosi 3,64. Znaleźć stałą dysocjacji kwasu mrówkowego. $I = 3A$.
30. W 1000 cm³ 0,10 M kwasu octowego rozpuszczono 2,05 g octanu sodowego. Stężenie jonów wodorowych w tym roztworze znalazło do wartości 1,12·10⁻⁴ mol/dm³. Obliczyć stałą dysocjacji kwasu octowego. $I = 1A$.
31. W buforze amonowym pH wynosi 9,10, a stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,00 mol/dm³. Ile moli gazowego HCl zostało pochłonięte w 2,0 dm³ tego roztworu, jeżeli pH buforu znalazło do 9,00? $I = 2A$.

32. Do 1,00 dm³ buforu amonowego, w którym stężenia soli i zasady są sobie równe i wynoszą 0,0350 mol/dm³, dodawano 1,50 M NaOH porcjami po 1,00 cm³. Znaleźć zmiany pH tego buforu po dodaniu 1, 2 i 3 takich porcji NaOH . $I = 1A$.
33. Określić pojemność buforu octanowego, zawierającego po 10,0 g kwasu octowego i octanu sodu w 750 cm³ roztworu. Pojemność wyrazić jako objętość roztworów 2,00 M HCl i 1,50 M NaOH , które należy dodać do 1000 cm³ tego buforu, aby $\Delta\text{pH} = 1,00$. $I = 1A$.
34. Jaka jest pojemność na kwas i na zasadę buforu zawierającego w 500 cm³ 0,010 mola $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ (kwasu propionowego) i 0,100 mola $\text{C}_2\text{H}_3\text{COONa}$ (propionianu sodu)? $I = 1A$.
35. Do 1,00 dm³ roztworu zawierającego 0,100 mola NaH_2PO_4 i 0,050 mola Na_2HPO_4 dodano kolejno 1,00 cm³, 1,00 cm³, 3,00 cm³, 5,00 cm³, 5,00 cm³ i 5,00 cm³ 1,50 M KOH . Jak zmieniła się pH buforu? $I = 1B$.
36. Jaka objętość 1,00 M HCl należy dodać do 500 cm³ roztworu buforu, zawierającego NH_4OH o stężeniu 0,150 mol/dm³ i NH_4Cl o stężeniu 0,300 mol/dm³, aby wartość pH buforu zmieniła się o 0,01, 0,05, 0,10 i 0,50? $I = 1A$.
37. Jaki jest stopień dysocjacji HCN w roztworze tego kwasu o stężeniu 5,00·10⁻⁴ mol/dm³ oraz po dodaniu do niego takiej samej objętości roztworu NaCN o stężeniu 2,50·10⁻⁵ mol/dm³? $I = 2A$.
38. Jaka jest wartość pK_b aniliny ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) jeśli wiadomo, że stopień dysocjacji tej zasady wynosi 0,098 % w roztworze, który w 350 cm³ zawiera 5,0 g aniliny oraz 1,11 g chlorowodoru aniliny ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\cdot\text{HCl}$)? $I = 1D$.
39. Zmieszano równe objętości roztworu kwasu mrówkowego o nieznanym stężeniu i 1,0-procentowego roztworu mrówczanu sodu o gęstości 1,08 g/cm³. Stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w buforze wynosi 1,6·10⁻³. Obliczyć stałą dysocjacji kwasu mrówkowego, jeżeli pH buforu jest mniejsze od 5,90. $I = 1A$.
40. Zmieszano ze sobą 200 cm³ 0,30-procentowego roztworu amoniaku i 500 cm³ 0,70-procentowego roztworu NH_4Cl , oba o gęstości 1,15 g/cm³. Stopień dysocjacji zasady amonowej w tak uzyskanym roztworze wynosi 0,037 %. Znaleźć stałą dysocjacji zasady amonowej. $I = 2A$.
41. Obliczyć pH w 1500 cm³ 0,0030 M HNO_3 po rozpuszczeniu w nim 1,50 g NaNO_2 . $I = 1A$.

42. Obliczyć masę stałego CH_3COOK , która należy dodać do 500 cm^3 roztworu kwasu octowego o $c = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, aby stopień dysocjacji kwasu zmalał piętnastokrotnie. $I = 1 \text{ A}$.

43. Bufor octanowy zawierający 0,200 mola kwasu octowego i 0,100 mola soli sodowej tego kwasu w 1,00 dm^3 rozcieńczono tysiąckrotnie. Jakie było pH buforu przed i po rozcieńczeniu? $I = 1 \text{ A}$.

44. Bufor mrówczanowy, w którym $c_s = c_k = 0,100 \text{ mol/dm}^3$ rozcieńczono pięćdziesięcio-, pięćset- i tysiąckrotnie. Jakie było pH roztworu buforowego przed i po rozcieńczeniu? $I = 3 \text{ A}$.

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SOLI SŁABYCH KWASÓW LUB ZASAD

W roztworze wodnym jony powstaje z dysocjacji soli B_nA_m :



ulegają hydrolizie, o ile pochodzą od słabych kwasów lub słabych zasad.

Hydrolizę nazywamy reakcję anionów słabego kwasu lub kationów słabej zasady z wodą, w wyniku której powstają jony (lub cząsteczki) o większej niż w jonie ulegającym hydrolizie zawartości wodoru lub grup wodorotlenowych.

Uwaga: Terminu hydroliza używa się również dla określenia rozkładu substancji zachodzącego pod wpływem wody.

Jeżeli w roztworze obecna jest sól pochodząca od słabej zasady i słabego kwasu np. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, to dysocjuje ona zgodnie z równaniem:



Hydrolizie ulegają w tym przypadku oba rodzaje jonów, przy czym (ze względu na ładunek jonu różny od ± 1) hydroliza anionu będzie wieloetapowa:



natomiast kation będzie hydrolizował zgodnie z reakcją:



Stała hydrolizy anionu dla pierwszego etapu, przy przyjęciu, że w roztworach rozcieńczonych $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, ma postać:

$$K_{h1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}, \quad (11.1)$$

zaś dla kationu:

$$K_{h2} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (11.2)$$

Podobnie można zdefiniować stałe dla kolejnych etapów hydrolizy anionu. Otrzymujemy wówczas:

$$K_{hA2} = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} \quad (11.3)$$

oraz:

$$K_{hA3} = \frac{[H_3PO_4] \cdot [OH^-]}{[H_2PO_4^-]} \quad (11.4)$$

Jak łatwo sprawdzić na końcu skryptu, stałe hydrolizy nie są stałymi równowagi. Wynika to z ich związku z odpowiednimi stałymi dysocjacji słabego elektrolitu. Wystarczy pomnożyć stałe hydrolizy anionów przez $1 = [H^+]/[H^+]$, aby otrzymać:

$$K_{hA1} = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot K_w}{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{a3}} \quad (11.5)$$

$$K_{hA2} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad i \quad K_{hA3} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad (11.6, 11.7)$$

Podobnie, mnożąc stałą hydrolizy kationu przez $1 = [OH^-]/[OH^-]$ otrzymujemy:

$$K_{hB} = \frac{K_w}{K_b} \quad (11.8)$$

Stale kolejnych etapów hydrolizy danego jonu są coraz mniejsze, z czego wynika, że kolejne etapy zachodzą w coraz to mniejszym stopniu.

Stopień przereagowania w reakcji hydrolizy nazywa się stopniem hydrolizy i oznacza przez β . Definiuje się go dla każdego z etapów hydrolizy jonów oddzielnie jako:

$$\beta_i = \frac{n^*}{n^0} \quad (11.9)$$

gdzie: i - etap hydrolizy,

n^* - liczność jonów, które uległy hydrolizie w etapie "i",

n^0 - liczność wyjściowa jonów, które mogły ulec hydrolizie w tym etapie.

W rzeczywistym roztworze wszystkie równowagi ustalają się jednocześnie i rozpatrywanie hydrolizy jako reakcji biegnących etapami ma na celu jedynie ułatwienie rozważań.

Gdy w roztworze znajduje się tylko jedna sól, np. $(NH_4)_3PO_4$ o stężeniu c_s , to stopień hydrolizy kationu będzie wynosił:

$$\beta = \frac{[NH_4OH]}{c_{NH_4^+}} = \frac{[NH_4OH]}{3 \cdot c_s} \quad (11.10)$$

zaś pierwszy stopień hydrolizy anionu:

$$\beta_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{c_{PO_4^{3-}}} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{c_s} \quad (11.11)$$

gdzie: $c_{NH_4^+}$, $c_{PO_4^{3-}}$ - oznaczają stężenia analityczne odpowiednich jonów.

11.1. HYDROLIZA SOLI TYPU BX i MA (NH_4Cl , $NaCN$)

W rozdziale tym będą rozpatrywane sole zawierające tylko jeden rodzaj jonów hydrolizujących jednostopniowo (bez względu na ładunek drugiego jonu, który musi pochodzić od mocnego elektrolitu), a więc oprócz trymowych również np. $(NH_4)_2SO_4$ czy $Ca(CH_3COO)_2$. Sole hydrolizujące wieloetapowo, jak i sole, w których hydrolizuje kation i anion zostaną omówione dalej.

Powstałe z dysocjacji soli kationy pochodzące od słabej zasady (B^+) hydrolizują zgodnie z reakcją:



np:



Reakcja ta może zachodzić w mniejszym lub większym stopniu powodując zmianę odczynu (kwasowości) roztworu. Stałą reakcji hydrolizy kationu możemy wyznaczyć wykorzystując zależność (11.8):

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (11.12)$$

a stopień hydrolizy (gdy BOH pochodzi wyłącznie z hydrolizy jonu B^+) z definicji jest równy:

$$\beta = \frac{[BOH]}{c_s} \quad (11.13)$$

gdzie: c_s - stężenie analityczne kationu.

Gdy w roztworze soli ulegającej hydrolizie nie ma innych elektrolitów (np. mocnych kwasów lub zasad), które dostarczałyby dodatkowe ilości jonów H^+ lub OH^- lub też wiązały te

jony, i gdy wpływ dysocjacji wody jest do pominięcia, to:

$$[BOH] = [H^+] \quad i \quad \beta = \frac{[H^+]}{c_s} \quad (11.14)$$

i stała reakcji hydrolyzy daje się wyrazić jako:

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{c_s - [H^+]} \quad (11.15)$$

lub

$$K_h = \frac{c_s^2 \cdot \beta^2}{c_s - c_s \cdot \beta} = \frac{c_s \cdot \beta^2}{1 - \beta} \quad (11.16)$$

Oba wyrażenia są stopnia drugiego ze względu na $[H^+]$ lub β . Gdy stopień hydrolyzy jest niewielki ($\beta < 1 - 2\%$) a dane mają 2 cyfry znaczące dają się one uprościć do zależności pozwalających na proste obliczenie (lub oszacowanie) stężenia jonów $[H^+]$ lub stopnia hydrolyzy:

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{c_s} \quad i \quad K_h = c_s \cdot \beta^2 \quad (11.17, 11.18)$$

W przypadku hydrolyzy anionu słabego kwasu (A^-):



np.



można wyprowadzić wzory analogiczne do (11.12 - 11.18). Jedyną różnicą będzie zamiana $[H^+]$ na $[OH^-]$, $[BOH]$ na $[HA]$ i K_h na K_a .

11.2. HYDROLIZA SOLI TYPU BX_m I M_nA ($AlCl_3$, Na_2CO_3)

W rozdziale tym rozpatrujemy hydrolyzę soli zawierających tylko jeden rodzaj jonów hydrolyzujących o ładunku różnym od ± 1 (a więc, oprócz wymienionych w tytule, również np. $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ czy Na_3PO_4).

Jak pokazano we wstępie, hydrolyza tego typu jonów przebiega etapami, dla których można określić stałe hydrolyzy (11.1 - 11.8). Ponieważ rozważamy hydrolyzę tylko jednego jonu (drugi pochodzi od mocnego elektrolitu), obliczenia są łatwiejsze. Gdy w roztworze nie ma innych elektrolitów dostarczających jony H^+ czy OH^- lub też wiążących je, o odczynie (kwasowości) roztworu decyduje hydrolyza rozważanego jonu. Ponieważ kolejne stałe hydrolyzy różnią się między

sobą przeważnie o ok. 5 rzędów (i są coraz to mniejsze), to również kolejne stopnie hydrolyzy są coraz mniejsze:

$$\beta_1 \gg \beta_2 \quad i \quad \text{ew. (gdy są trzy etapy)} \quad \beta_2 \gg \beta_3.$$

Inaczej mówiąc stężenie jonów H^+ (lub OH^-) powstałych w I etapie hydrolyzy tak silnie przeciwdziała dalszym etapom hydrolyzy, że:

$$[H^+]_1 \gg [H^+]_2 \quad i \quad \text{ew. } [H^+]_2 \gg [H^+]_3 \quad \text{gdy hydrolyzuje kation,}$$

$$[OH^-]_1 \gg [OH^-]_2 \quad i \quad \text{ew. } [OH^-]_2 \gg [OH^-]_3 \quad \text{gdy hydrolyzuje anion.}$$

Obliczenia dla pierwszego etapu wykonuje się wówczas analogicznie jak w przypadku soli BX czy MA pomijając wpływ jonów H^+ (lub OH^-) z dalszych etapów hydrolyzy.

Stężenie jonów powstających w drugim etapie hydrolyzy łatwo wyznaczymy z drugiej stałej, zauważając, że stężenia jonów H^+ i $B(OH)^{(m-1)+}$ (lub OH^- i $HA^{(n-1)-}$) są praktycznie takie same, np. dla drugiego etapu hydrolyzy jonu PO_4^{3-} :

$$K_{h2} = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = [H_2PO_4^-] \quad (11.19)$$

Drugi stopień hydrolyzy możemy wtedy wyznaczyć z zależności:

$$\beta_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \quad (11.20)$$

Stężenie jonów powstających w ew. trzecim etapie hydrolyzy obliczamy z trzeciej stałej hydrolyzy lub ze stałej ogólnej przyjmując $[H^+] = [H^+]_1$ lub $[OH^-] = [OH^-]_1$.

Wzory (11.19) i (11.20) pozwalają ocenić poprawność założeń co do wartości stopni hydrolyzy pierwszego i drugiego etapu. Jeżeli nie są one spełnione, to obliczenie pOH roztworu wymaga rozwiązania układu dwóch równań kwadratowych.

Dodatek mocnego kwasu do roztworu zawierającego kation B^{m+} lub mocnej zasady do roztworu zawierającego anion A^{n-} cofa ich hydrolyzę, np. dodatek $NaOH$ do roztworu Na_3PO_4 spowoduje, że w sumie:

$$c_{PO_4^{3-}} = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] \quad (11.21)$$

znaczenie wzrośnie stężenie jonów PO_4^{3-} kosztem zmniejszenia się pozostałych stężeń równowagowych. W roztworze takim stężenie jonów OH^- :

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [OH^-]_1 + [OH^-]_2 + [OH^-]_3 \quad (11.22)$$

uprości się praktycznie do pierwszego, lub gdy c_{NaOH} jest małe, do pierwszych dwóch wyrazów sumy.

11.3. PRZYKŁADY

Przykład 1

Jak zmieni się stopień hydrolizy 0,10 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ po stukrotnym rozcieńczeniu? $I = 1\text{A}$.

Rozwiązanie

Z tabel: $\text{p}K_a = 4,66$, $\text{p}K_w = 13,80$.
Reakcja hydrolizy jonu propionianowego:



W roztworze nie zawierającym innych elektrolitów wpływających na $[\text{OH}^-]$:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{c_s \beta^2}{1 - \beta}$$

Jeżeli $\beta \ll 1$, to wzór powyższy upraszcza się, a jego przekształcenie daje:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-13,80}}{10^{-4,66} \cdot 10^{-1,00}}} = 10^{-4,07} \approx 8,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta' = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_s'}} = \sqrt{\frac{10^{-9,14}}{10^{-3,00}}} = 10^{-3,07} = 8,5 \cdot 10^{-4}$$

Wartości β i β' są rzeczywiście dużo mniejsze od 1.

$$\frac{\beta'}{\beta} = \sqrt{\frac{c_s}{c_s'}} = 10$$

Przykład 2

Obliczyć pH roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 3,00 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w 2500 cm^3 0,0012 M NH_4Cl . $I = 1\text{A}$.

Rozwiązanie

Z tabel: $\text{p}K_b = 4,33$; $\text{p}K_w = 13,80$.

Dodanie siarczamu amonu do roztworu chlorku amonu powoduje zwiększenie stężenia jonów

amoniowych NH_4^+ :

$$c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + 2 \cdot c_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

$$c_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m_s}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot V} = \frac{3,00}{132 \cdot 2,50} = 9,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$c_{\text{NH}_4^+} = 1,2 \cdot 10^{-3} + 1,82 \cdot 10^{-2} = 1,94 \cdot 10^{-2} = 10^{-1,712} \text{ mol/dm}^3$$

W roztworze nie zawierającym innych elektrolitów wpływających na $[\text{H}^+]$:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_s - [\text{H}^+]}$$

gdzie $c_s = c_{\text{NH}_4^+}$, a nie jest stężeniem soli.

Jeżeli $[\text{H}^+] \ll c_s$, to wzór powyższy upraszcza się, a jego przekształcenie daje:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-13,80} \cdot 10^{-1,712}}{10^{-4,33}}} = 10^{-5,591} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Porównanie odpowiednich wartości potwierdza słuszność założenia, że $[\text{H}^+] \ll c_s$ i $\text{pH} = 5,59$.

Przykład 3

Obliczyć, jaki procent siły jonowej roztworu pochodzi od jonów, których istnienie jest wynikiem obecności w roztworze Na_2SiO_3 . Analityczne stężenie Na_2SiO_3 jest równe 0,150 mol/m^3 , a stała siła jonowa roztworu wynosi $I = 3,00$.

Rozwiązanie

Z tabel: $\text{p}K_{a1} = 9,43$; $\text{p}K_{a2} = 12,71$; $\text{p}K_w = 14,20$.

Pamiętając, że siła jonowa $I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$, należy obliczyć stężenia wszystkich form jonów powstających w wyniku dysocjacji i hydrolizy Na_2SiO_3 .



Drugi etap hydrolizy można pominąć ze względu na jej bardzo mały stopień.

Rozwiązanie

$$K_{hl} = \frac{[HSiO_3^-] \cdot [OH^-]}{[SiO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{c_s \beta^2}{1 - \beta}$$

Zakładając, że $\beta < 1$:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2} c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14,20}}{10^{-12,71} \cdot 0,150}} = \sqrt{10^{-1,49}} = 10^{0,824} = 10^{-0,333} = 0,465$$

Ponieważ tak obliczony stopień hydrolizy wynosi 46%, założenie $\beta < 1$ nie jest spełnione i należy obliczyć jeszcze raz wartość z powyżej podanego wzoru dokładnego:

$$10^{-1,49} = 3,24 \cdot 10^{-2} = \frac{0,150 \beta^2}{1 - \beta}$$

$$15,0\beta^2 + 3,24\beta - 3,24 = 0,$$

$$\beta^2 + 0,216\beta - 0,216 = 0,$$

$$\Delta = 0,911, \quad \sqrt{\Delta} = 0,954,$$

$$\beta = \frac{-0,216 + 0,954}{2} = 0,369$$

Z pierwszej reakcji wynika, że:

$$[Na^+] = 2c_s = 2 \cdot 0,150 = 0,300 \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[OH^-] = [HSiO_3^-] = c_s \cdot \beta = 0,150 \cdot 0,369 = 0,0554 \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[SiO_3^{2-}] = c_s(1 - \beta) = 0,150 \cdot 0,631 = 0,0946 \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Siła jonowa roztworu wynikająca z obecności krzemianu sodu Na_2SiO_3 :

$$I = \frac{1}{2}([Na^+] \cdot 1^2 + [SiO_3^{2-}] \cdot 2^2 + [OH^-] \cdot 1^2 + [HSiO_3^-] \cdot 1^2),$$

$$I = \frac{1}{2}(0,300 + 0,378 + 0,0554 + 0,0554) = 0,394$$

Stąd udział procentowy wynosi: $\frac{0,394}{3,00} \cdot 100\% = 13\%$.

Przykład 4

Jaką objętość 1,00 M HCl należy dodać do 10,0 dm³ 0,0010 M $ZnCl_2$, aby stopień hydrolizy jonów cynkowych znalazł skutronicz? $I = 1A$.

Z tabel: $pK_{a1} = 4,88$; $pK_{a2} = 6,31$; $pK_w = 13,80$.

Ograniczymy się do stopnia hydrolizy dla pierwszego stadium, tzn. do reakcji:



$$K_{hl} = \frac{[ZnOH^+][H^+]}{[Zn^{2+}]} = \frac{K_w}{K_{b2}} = 10^{-7,49} = 3,24 \cdot 10^{-8}$$

Aby obliczyć objętość roztworu HCl, należy najpierw obliczyć stopień hydrolizy w roztworze pierwotnym, a następnie stężenie jonów wodorowych w roztworze, w którym stopień hydrolizy jest sto razy mniejszy. Na nowe stężenie jonów H^+ będą składały się dwa człony, jeden wynikający z obecności HCl, drugi - z hydrolizy.

W pierwotnym wzorze:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-7,49}}{10^{-3,00}}} = 10^{-2,24} = 5,69 \cdot 10^{-3}$$

Wartość $\beta < 1\%$ uzasadnia zastosowanie wzoru uproszczonego. Po dodaniu HCl stopień hydrolizy jest sto razy mniejszy:

$$\beta' = 5,69 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{hl} = \frac{[Zn(OH)^+]([H^+]_{HCl} + [H^+]_{ZnCl_2})}{[Zn^{2+}]}$$

Zastępując w powyższym wzorze:

$$[Zn(OH)^+] = [H^+]_{ZnCl_2} = c_s \cdot \beta'$$

$$[Zn^{2+}] = c_s(1 - \beta') = c_s,$$

$$[H^+]_{HCl} = x,$$

Otrzymuje się równanie:

$$K_{hl} \cdot c_s = c_s \cdot \beta' \cdot (x + c_s \cdot \beta')$$

$$K_{hl} = \beta'(x + c_s \cdot \beta'),$$

$$3,24 \cdot 10^{-8} = 5,69 \cdot 10^{-5} (x + 5,69 \cdot 10^{-8}).$$

$$x = c_{HCl} = 5,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd:

Obliczenie objętości dodanego kwasu można potraktować jako zwykłe rozcieńczenie kwasu solnego:

$$c_1 V_1 = c_2 (V_1 + V_2) \quad V_1 = \text{objętość kwasu solnego,}$$
$$1,00 \cdot V_1 = 5,70 \cdot 10^4 (V_1 + 10000) \quad V_1 = 5,7 \text{ cm}^3.$$

11.4. ZADANIA

1. Obliczyć stopień hydrolizy CH_3COONa w roztworze o stężeniu $1,0 \text{ mol/m}^3$. $I = 1A$.
2. Obliczyć pH $0,0050 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. $I = 1A$.
3. Jakie jest stężenie molowe roztworu NaCN (cyjanku sodu), jeżeli jego stopień hydrolizy $\beta = 0,60\%$? $I = 2A$.
4. Jakie jest pH roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $2,0 \text{ mol/m}^3$, jeżeli dla $\text{Pb}(\text{OH})_2$ $pK_{b1} = 4,60$, $pK_{b2} = 6,30$? $I = 3A$.
5. Obliczyć stopień hydrolizy w $0,010 \text{ M}$ Na_2CO_3 . $I = 1A$.
6. Jakie jest stężenie molowe roztworu ZnCl_2 , jeżeli jego $pH = 3,82$? $I = 1A$.
7. Obliczyć stopień hydrolizy $5,0$ -procentowego roztworu NH_4Cl o gęstości $1,15 \text{ g/cm}^3$. $I = 2A$.
8. Jakie jest pH $0,25 \text{ M}$ Na_2SiO_3 ? $I = 3A$.
9. Ilu procentowy jest roztwór CH_3COONa (ocetanu sodu) o gęstości $1,08 \text{ g/cm}^3$, jeżeli jego $pH = 8,74$? $I = 1A$.
10. Jaki jest stopień hydrolizy jonów szczawianowych w roztworze uzyskanym przez rozpuszczenie $4,00 \text{ g}$ NaOH i $0,050 \text{ mola}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w $1,00 \text{ dm}^3$ roztworu NaClO_4 ? $I = 1A$.
11. Jakie będzie pH roztworu otrzymanego w wyniku rozpuszczenia $2,4 \text{ g}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ (propionianu sodu) w wodzie i uzupełnieniu objętości roztworu do 250 cm^3 ? $I = 1A$.
12. Znaleźć pH roztworu CH_3COOK o stężeniu $0,50\%$ i gęstości $1,08 \text{ g/cm}^3$. $I = 1A$.
13. Obliczyć, jaki procent jonów S^{2-} nie uległ hydrolizie w roztworze Na_2S o stężeniu $c = 0,010 \text{ mol/dm}^3$. $I = 1A$.
14. Ilu procentowy jest roztwór Na_2SeO_3 (seleninu sodu) o gęstości $1,11 \text{ g/cm}^3$, jeżeli jego $pH = 10,92$? $I = 3B$.
15. Wiadomo, że pH roztworu KNO_2 wynosi $7,36$. Jaki procent jonów azotynowych uległ hydrolizie? $I = 1A$.
16. Obliczyć stopień hydrolizy jonów NO_2^- w roztworze zawierającym $1,00 \text{ g}$ NaNO_2 i $2,00 \text{ g}$ KNO_2 w $1,0 \text{ dm}^3$. $I = 1A$.

176

17. Znaleźć pH $0,40$ -procentowego roztworu Na_3PO_4 o gęstości $1,04 \text{ g/cm}^3$. $I = 1B$.
18. Jakie jest pH roztworu HCOOK , jeżeli wiadomo, że hydrolizie uległo $1,0 \cdot 10^{-2}\%$ jonów mrowcowych? $I = 3A$.

19. Obliczyć stopień hydrolizy w $0,050 \text{ M}$ KCN oraz po dodaniu do 50 cm^3 tego roztworu 4950 cm^3 roztworu NaClO_4 . W obu roztworach $I = 2A$.

20. $5,3 \text{ g}$ Na_2CO_3 rozpuszczono w roztworze NaClO_4 uzyskując 200 g roztworu o gęstości $1,08 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. $I = 1A$.

21. Jakie jest pH roztworu Na_2SiO_3 , jeżeli wiadomo, że $\beta_1 = 0,105$? $I = 3A$.

22. Jaka objętość roztworu NaClO_4 należy dolać do 100 cm^3 $0,20 \text{ M}$ K_2CrO_4 , aby stopień hydrolizy jonów chromianowych wzrósł dwukrotnie? $I = 3A$.

23. Zmieszano 150 cm^3 $0,010 \text{ M}$ NaCN i 100 cm^3 roztworu KCN . Jakie było stężenie roztworu KCN , jeżeli pH mieszaniny wynosi $10,80$? $I = 2A$.

24. Obliczyć pH $0,10 \text{ M}$ $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ocetanu wapnia) oraz po 50 -krotnym rozcieńczeniu tego roztworu. $I = 1A$.

25. Obliczyć stopień hydrolizy jonów krzemianowych SiO_3^{2-} w $0,020 \text{ M}$ Na_2SiO_3 oraz po rozcieńczeniu 200 cm^3 tego roztworu od objętości 1000 cm^3 . $I = 3A$.

26. Obliczyć masę jonów sodowych Na^+ , znajdujących się w 500 cm^3 roztworu Na_2CO_3 o $pH = 12,03$. $I = 3,5A$.

27. Do 450 cm^3 roztworu NaClO_4 wlało $2,50 \text{ cm}^3$ kwasu solnego o stężeniu $c = 0,180 \text{ mol/dm}^3$ oraz $4,50 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ M}$ zasady amonowej. Obliczyć pH uzyskanego roztworu. $I = 1A$.

28. Obliczyć masę siarczku polasu, który należy rozpuścić w $1,00 \text{ dm}^3$ $0,0015 \text{ M}$ Na_2S , aby pH roztworu wynosiło $12,34$. $I = 1A$.

29. W $0,010 \text{ M}$ HCOONa $pH = 8,05$. Obliczyć stałą hydrolizy jonu HCOO^- i stałą dysocjacji kwasu mrowkowego. $I = 3A$.

30. Jaka objętość roztworu NaClO_4 należy wlać do 100 cm^3 $0,015 \text{ M}$ CH_3COOK , aby stopień hydrolizy zmienił się o $10,0\%$. $I = 1A$.

31. Jaka objętość $0,010 \text{ M}$ HNO_3 należy wlać do 250 cm^3 $1,0 \text{ M}$ AgNO_3 , aby stężenie cząsteczek AgOH było pięćdziesięciokrotnie mniejsze niż w roztworze pierwotnym? $I = 1A$.

32. Jaki procentowy wkład do siły jonowej roztworu wnosi zawartość w nim siarczku sodu Na_2S , wynosząca $0,390 \text{ g}$ na 100 cm^3 roztworu, jeżeli stała siła jonowa roztworu (I) jest równa $1,00 A$.

33. Obliczyć masę NaOH , który należy dodać do $5,0 \text{ dm}^3$ $0,010 \text{ M}$ Na_2S , aby stopień hydrolizy jonów siarczkowych S^{2-} zmalał dwukrotnie. $I = 1A$.

177

34. Obliczyć stopień hydrolizy jonów węglanowych CO_3^{2-} w 0,120 M Na_2CO_3 oraz po dodaniu do 100 cm^3 tego roztworu $1,00 \cdot 10^{-4}$ mola KOH. $I = 3,5A$.

35. Znaleźć stężenie kwasu krzemowego H_2SiO_3 w 0,10 M Na_2SiO_3 . $I = 3A$.

11.5. HYDROLIZA SOLI TYPU BA (NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

W przypadku soli, której kation i anion pochodzą od słabych elektrolitów podczas rozpuszczania w wodzie oba powstające jony ulegają hydrolizie:



Jednocześnie w roztworze musi być zachowana zależność $[H^+][OH^-] = K_w$. Nadmiar jonów H^+ i OH^- musi przetrągać ze sobą lub innymi jonami hydrolizującej soli. Dlatego $[BOH] \neq [H^+]$ i $[HA] \neq [OH^-]$. Ponieważ jony H^+ i OH^- pochodzą tylko z dysocjacji wody, musi jednakże być spełniona równość: $[HA] + [H^+] = [BOH] + [OH^-]$, choć $[H^+]$ nie musi być równe $[OH^-]$ a $[HA]$ nie musi być równe $[BOH]$, czyli stopnie hydrolizy jonów B^+ i A^- nie muszą być sobie równe. Zmniejszanie stężenia jonów H^+ i OH^- przesuwa w obu reakcjach stan równowagi w prawo, czyli przy tym samym stężeniu roztworów stopnie hydrolizy np. jonów NH_4^+ i CN^- w roztworze NH_4CN są większe niż stopień hydrolizy tych jonów np. w NH_4Cl lub NaCN . Dla roztworu soli BA można zapisać:

$$[BOH] = c_s \beta_B > [H^+] \quad i \quad [HA] = c_s \beta_A > [OH^-] \quad (11.23a)$$

$$[B^+] = c_s - [BOH] \quad i \quad [A^-] = c_s - [HA] \quad (11.23b)$$

oraz

$$K_{hB} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{c_s \beta_B [H^+]}{c_s (1 - \beta_B)} = \frac{\beta_B [H^+]}{1 - \beta_B} \quad (11.24a)$$

$$K_{hA} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{c_s \beta_A [OH^-]}{c_s (1 - \beta_A)} = \frac{\beta_A [OH^-]}{1 - \beta_A} \quad (11.24b)$$

Przekształcenie (11.24a i 11.24b) daje:

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot (1 - \beta_B)}{K_b \cdot \beta_B} \quad (11.25a)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w (1 - \beta_A)}{K_a \cdot \beta_A} \quad (11.25b)$$

Stopnie hydrolizy jonów B^+ i A^- są sprzężone ze sobą poprzez iloczyn jonowy wody. Gdy tylko $10^{-8} > K_a \cdot K_b > 10^{-18}$ (a więc w większości spotykanych soli), z dokładnością do 2% można przyjąć że:

$$\beta_A = \beta_B = \beta \quad (11.26)$$

(Szczegółowe wyjaśnienie podano w literaturze [8]).

Mnożąc zależności (11.25a) i (11.25b) stronami otrzymujemy zależność:

$$\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2}, \quad (11.27)$$

która po obustronnym pierwiastkowaniu daje zależność liniową pozwalającą obliczyć stopień hydrolizy soli typu BA.

Dzieląc zaś stronami równania (11.25a) i (11.25b) otrzymujemy:

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{[OH^-]}{[H^+]} \quad (11.28)$$

Z obydwu wyprowadzonych zależności wynika, iż w roztworach soli typu BA stopień hydrolizy nie zależy od stężenia soli lecz od iloczynu $K_a K_b$, zaś wartości stężeń jonów H^+ i OH^- zależą jedynie od stosunku K_a/K_b .

11.6. HYDROLIZA WODROSOLI TYPU MHA (NaHCO_3 , NaH_2PO_4)

Równowagi jonowe w roztworze takich soli określają dwie reakcje:



np.



i dwie stałe równowagi:

$$K_{h2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{\beta \cdot [OH^-]}{1 - \alpha - \beta} \quad (11.29)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{[H^+] \cdot \alpha}{1 - \alpha - \beta} \quad (11.30)$$

W roztworze soli MHA stężenie molowe kationów M^+ musi być równe sumie stężeń jonów i cząsteczek zawierających anion A^{2-} :

$$[M^+] = [HA^-] + [A^{2-}] + [H_2A] \quad (11.31)$$

Całkowity ładunek dodatni wszystkich kationów istniejących w roztworze, pochodzących z dysocjacji soli MHA i wody, musi być równy całkowitemu ładunkowi wszystkich anionów:

$$[M^+] + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (11.32)$$

Przenosząc $[A^{2-}]$ na lewą stronę równań, a pozostałe wielkości na prawą stronę i odejmując równanie (11.31) od (11.32) otrzymujemy się:

$$[A^{2-}] = [H_2A] + [H^+] - [OH^-] \quad (11.33)$$

Podstawienie (11.33) do (11.30) i założenie, że $[HA^-]$ niewiele różni się od c_s , pozwala napisać że:

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot ([H^+] + [H_2A] - [OH^-])}{c_s} \quad (11.34)$$

Przekształcenie wzoru (11.29) i założenie jak powyżej, że $[HA^-] = c_s$, daje:

$$[H_2A] = \frac{[H^+]}{K_{a1}} \cdot c_s \quad (11.35)$$

Podstawiając (11.35) do (11.34) otrzymujemy się:

$$K_{a2} \cdot c_s = [H^+]^2 + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}} \cdot c_s - K_w \quad (11.36)$$

$$[H^+]^2 \cdot \frac{K_{a1} + c_s}{K_{a1}} = K_{a2} \cdot c_s + K_w \quad (11.37)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c_s + K_w \cdot K_{a1}}{K_{a1} + c_s}} \quad (11.38)$$

Aby obliczyć stopień hydrolizy lub dysocjacji jonu HA^- należy odpowiednio przekształcić wzory (11.29) i (11.30).

Ze wzoru (11.29) otrzymujemy się:

$$\beta = \frac{[H^+]}{K_{a1} + [H^+]} \cdot (1 - \alpha) \quad (11.39)$$

a ze wzoru (11.30):

$$\alpha = \frac{[H^+]}{K_{a2} + [H^+]} \cdot (1 - \beta) \quad (11.40)$$

Podstawiając wzór (11.40) do wzoru (11.39) i odpowiednio go porządkując uzyskuje się wyrażenie pozwalające obliczyć stopień hydrolizy:

$$\beta = \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot [H^+] + [H^+]^2} \quad (11.41)$$

Postępując podobnie, przez podstawienie wzoru (11.39) do (11.40) otrzymuje się wyrażenie pozwalające obliczyć stopień dysocjacji:

$$\alpha = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot [H^+] + [H^+]^2} \quad (11.42)$$

Jeżeli otrzymane wartości liczbowe α i β są niewielkie, rzędu kilku procent lub mniej, to wynik obliczeń można uznać za poprawny.

Może się jednak zdarzyć, iż stopień dysocjacji lub hydrolizy jest znaczny, rzędu kilkunastu lub kilkudziesięciu procent. W takim przypadku należy ponownie powtórzyć obliczenia, tzn. do wzoru (11.38) zamiast członu c_s wprowadzić człon $c_s \cdot (1 - \alpha)$ lub $c_s \cdot (1 - \beta)$, gdzie α lub β to obliczona wcześniej wartość stopnia dysocjacji lub hydrolizy, którego wartość jest znacząca. Obliczona ponownie wartość $[H^+]$ może być użyta do znalezienia skorygowanej wartości α lub β .

11.7. PRZYKŁADY

Przykład 1

W 500 cm³ wody rozpuszczono 4,40 g cyjanku amonu NH_4CN . Jakie jest stężenie jonów cyjankowych i amonowych w tym roztworze? $I = 2A$.

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: $pK_a = 8,52$; $pK_b = 4,40$; $pK_w = 13,97$.

Jony CN^- i NH_4^+ ulegają hydrolizie i ich stężenia w roztworze będą mniejsze, niż stężenia soli. Ponieważ stopnie hydrolizy obu jonów niewiele się różnią, można napisać:

$$[CN^-] = [NH_4^+] = c_s (1 - \beta),$$

Dla soli tego typu stopień hydrolizy oblicza się ze wzoru (11.28):

$$\frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{10^{-13,97}}{10^{-4,40} \cdot 10^{-8,52}} = 10^{-1,05},$$

$$\beta = 0,230.$$

Stąd:
Stężenie soli:

$$c_s = \frac{n_s}{M_s \cdot V} = \frac{4,40}{44,0 \cdot 0,500} = 0,200 \text{ mol/dm}^3.$$

Stąd:

$$[NH_4^+] = [CN^-] = 0,200 \cdot 0,770 = 0,15 \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Przykład 2

Jak zmieni się pCH roztworu $NaHSeO_3$ o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$ po stukrotnym rozcieńczeniu? $I = 3B$.

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: $pK_{a1} = 2,58$; $pK_{a2} = 8,00$; $pK_w = 14,03$.

Jony $HSeO_3^-$ powstające w roztworze wodoroseleninu sodu ulegają dalszej dysocjacji:



a jednocześnie ulegają hydrolizie:



W takim przypadku stężenie jonów H^+ należy obliczyć stosując wzór (11.38).

Przed rozcieńczeniem:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c_s + K_{a1} \cdot K_w}{K_{a1} + c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-2,58} \cdot 10^{-8,00} \cdot 1,0 + 10^{-2,58} \cdot 10^{-14,03}}{10^{-2,58} + 1,0}},$$

Drugi składnik sumy w liczniku wyrażenia pod pierwiastkiem jest do pominięcia w stosunku do pierwszego składnika. Podobnie pierwszy wyraz w mianowniku jest znacznie mniejszy od drugiego. W tym przypadku wzór (11.38) można uprościć:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{10^{-2,58} \cdot 10^{-8,00}} = 10^{-5,29} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$pCH = 5,29.$$

Po rozcieńczeniu:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-2,58} \cdot 10^{-8,00} \cdot 10^{-2,00} + 10^{-2,58} \cdot 10^{-14,03}}{10^{-2,58} + 0,010}} = \sqrt{\frac{10^{-12,58} + 10^{-16,61}}{0,263 \cdot 10^{-2} + 1,0 \cdot 10^{-2}}}$$

Teraz oba wyrazy w mianowniku są porównywalne i można opuścić jedynie drugi składnik sumy w liczniku:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-12,58}}{1,26 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{\frac{10^{-12,58}}{10^{-1,90}}} = 10^{-5,34} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$pCH = 5,34,$$

$$\Delta pCH = 5,29 - 5,34 = -0,05.$$

Gdyby uwzględnić jedynie dysocjację jonu $HSeO_3^-$ i zaniedbać proces hydrolizy, wówczas wyniki znacznie różniłyby się od poprawnych:

przed rozcieńczeniem (jeśli $\alpha < 1\%$):

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [SeO_3^{2-}]}{[HSeO_3^-]} = \frac{[H^+]^2}{c_s},$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-8,00} \cdot 1,0} = 10^{-4,00} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$pCH = 4,00.$$

Sprawdzenie założenia:

$$\alpha = \frac{10^{-4,00}}{1,0} = 0,010\% < 1\%.$$

Po rozcieńczeniu:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-8,00} \cdot 10^{-2,00}} = 10^{-5,00}$$

$$\text{sprawdzenie: } \alpha = \frac{10^{-5,00}}{10^{-2,00}} = 0,10\% < 1\%$$

$$pCH = 5,00$$

$$\Delta pCH = 4,00 - 5,00 = -1,00$$

Względienie jedynie procesu hydrolizy jonu $HSeO_3^-$ powoduje także obliczenie błędnej zmiany pCH , równie dużej, ale w przeciwnym kierunku.

Przykład 3

Zmieszano ze sobą po 100 cm^3 roztworu kwasu fosforowego H_3PO_4 o stężeniu $c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, zasady sodowej o stężeniu $c = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ i zasady potasowej o stężeniu $c = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Jaką objętość wody należy dodać do tego roztworu, aby pCH roztworu wynosiło 8,28? $I = 1B$.

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_{a2} = 6,34$; $pK_{a3} = 11,30$; $pK_w = 13,73$.

Proste obliczenia wskazują, że zmieszanie tych trzech roztworów ze sobą powoduje częściowe zobojętnienie kwasu, w wyniku czego w roztworze pozostają jony Na^+ , K^+ i HPO_4^{2-} . Jony HPO_4^{2-} ulegają hydrolizie i dysocjacji. Znany jest wzór (11.38), umożliwiający obliczenie pCH roztworu zawierającego takie jony. W tym roztworze występuje stężenie soli c_s , które w tym przypadku jest równe stężeniu jonów HPO_4^{2-} . Można więc obliczyć, jakie powinno być stężenie jonu HPO_4^{2-} , aby pCH roztworu wynosiło 8,28, a potem obliczyć objętość wody potrzebną do rozcieńczenia. Można też od razu w wyrażeniu na c_s uwzględnić ilość dodanej wody.

Początkowe stężenie jonów HPO_4^{2-} :

$$c_s^0 = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{300} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie jonów HPO_4^{2-} po dodaniu wody:

$$c_s = \frac{c_s^0 \cdot 300}{300 + x}$$

x - objętość dodanej wody w cm^3 .

Używając wzoru (11.38):

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot c_s + K_{a2} \cdot K_w}{K_{a2} + c_s}$$

$$(10^{-8,28})^2 = \frac{10^{-6,34} \cdot 10^{-11,3} \cdot \frac{6,67 \cdot 10^{-4} \cdot 300}{300 + x} + 10^{-6,34} \cdot 10^{-13,73}}{10^{-6,34} + \frac{6,67 \cdot 10^{-4} \cdot 300}{300 + x}}$$

i rozwiązując to równanie znajduje się, że:

$$x = V_{H_2O} = 2,9 \cdot 10^2 \text{ cm}^3$$

Przykład 4

Jaki jest stopień dysocjacji i hydrolizy jonów HCO_3^- w roztworze $NaHCO_3$ o stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$? $I = 1A$.

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_{a1} = 6,04$; $pK_{a2} = 9,57$; $pK_w = 13,80$.

Aby obliczyć stopień dysocjacji i hydrolizy jonów HCO_3^- można użyć wzorów (11.42) i (11.41), jednakże wcześniej należy znać wartość stężenia jonów wodorowych.

Używając wzoru (11.38) otrzymuje się:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-6,04} \cdot 10^{-9,57} \cdot 2,0 \cdot 10^{-4} + 10^{-6,04} \cdot 10^{-13,80}}{10^{-6,04} + 2,0 \cdot 10^{-4}}} = 10^{-7,75} \text{ mol/dm}^3$$

Można więc obliczyć stopień dysocjacji i hydrolizy:

$$\alpha = \frac{10^{-6,04} \cdot 10^{-9,57}}{10^{-6,04} \cdot 10^{-9,57} + 10^{-6,04} \cdot 10^{-7,75} + (10^{-7,75})^2} = 10^{-1,83}$$

$$\alpha = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\beta = \frac{(10^{-7,75})^2}{10^{-6,04} \cdot 10^{-9,57} + 10^{-6,04} \cdot 10^{-7,75} + (10^{-7,75})^2} = 10^{-1,78}$$

$$\beta = 1,9 \cdot 10^{-2}$$

11.8. ZADANIA

- Obliczyć pH 1,0-procentowego roztworu NH_4CN o gęstości $1,15 \text{ g/cm}^3$. $I = 2A$.
- Obliczyć stopień hydrolizy $0,050 \text{ M CH}_3\text{COONH}_4$. $I = 1A$.
- Obliczyć stopień hydrolizy $0,025 \text{ M NH}_4\text{CN}$. $I = 2A$.
- Zmieszano ze sobą $225 \text{ cm}^3 0,12 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ oraz $150 \text{ cm}^3 0,18 \text{ M NH}_4\text{OH}$. Obliczyć pH tego roztworu. $I = 1A$.
- pH roztworu $\text{CH}_3\text{ClCOONH}_4$ wynosi $6,06$, a stopień hydrolizy $\beta = 3,94 \cdot 10^{-4}$. Jakie są stałe dysocjacji kwasu chloroocetowego i zasady amonowej? $I = 1A$.
- Obliczyć stopień hydrolizy jonów HPO_4^{2-} w roztworze Na_2HPO_4 o stężeniu soli równym $0,040 \text{ mol/dm}^3$. $I = 1B$.
- W $200 \text{ cm}^3 0,50 \text{ M NaHCO}_3$ rozpuszczono $5,61 \text{ g}$ stałego wodorotlenku potasu KOH . Obliczyć różnicę pH roztworów przed i po dodaniu wodorotlenku. $I = 3,5A$.
- Obliczyć stopień hydrolizy jonów HCO_3^- w roztworze wodorowęglanu potasu KHCO_3 o stężeniu $c = 0,15 \text{ mol/dm}^3$. $I = 3,5A$.
- Obliczyć, jak zmieni się pH $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M NaHS}$, jeżeli 500 cm^3 tego roztworu zostanie dwukrotnie rozcieńczone. $I = 1A$.
- Obliczyć, jaki procent wprowadzonych jonów HCO_3^- pozostanie niezmieniony w $0,15 \text{ M NaHCO}_3$. $I = 1A$.
- Obliczyć pH $0,050 \text{ M NaHCO}_3$. $I = 1A$.
- Obliczyć masę Na_2HPO_4 , którą można otrzymać z $4,0 \text{ dm}^3$ roztworu tej soli, jeżeli pH roztworu wynosi $8,75$. $I = 1B$.
- Jakie jest stężenie cząsteczek kwasu węglowego H_2CO_3 w następujących roztworach: a) $0,10 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$, b) $0,10 \text{ M NaHCO}_3$. $I = 3,5A$.
- Do $250 \text{ cm}^3 0,10 \text{ M}$ kwasu selenawego H_2SeO_3 wlało $500 \text{ cm}^3 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M NaOH}$. Jakie jest pH uzyskanego w ten sposób roztworu? $I = 3B$.
- W $500 \text{ cm}^3 0,10 \text{ M H}_2\text{S}$ rozpuszczono kolejno $2,00 \text{ g NaOH}$ i $2,805 \text{ g KOH}$. Obliczyć pH roztworu przed i po rozpuszczeniu kolejnych porcji wodorotlenków. $I = 1A$.

Rozdział 12

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SOLI SŁABO ROZPUSZCZALNYCH

12.1. ILOCZYNN ROZPUSZCZALNOŚCI

Znaczna grupa elektrolitów charakteryzuje się bardzo małą rozpuszczalnością w wodzie. Noszą one nazwę związków słabo (trudno) rozpuszczalnych. Są one szeroko wykorzystywane w chemii do rozdzielania i wydzielania jonów z roztworów.

W nasyconym roztworze słabo rozpuszczalnego elektrolitu $\text{K}_t\text{A}_n\text{A}_m$ w równowadze z osadem występują zarówno cząsteczki tego związku $\text{K}_t\text{A}_n\text{A}_m$, jak i jony K^+ , A^- oraz inne jony powstające w wyniku częściowej dysocjacji cząsteczek $\text{K}_t\text{A}_n\text{A}_m$. Na przykład, w roztworze CaF_2 w równowadze z osadem oprócz cząsteczek pozostają jony Ca^{2+} , F^- i CaF^+ .

Jeżeli roztwór słabo rozpuszczalnego elektrolitu $\text{K}_t\text{A}_n\text{A}_m$ pozostaje w równowadze z osadem, to w stałej temperaturze stężenie niedysocjowanych cząsteczek tego elektrolitu jest stałe:

$$[\text{K}_t\text{A}_n\text{A}_m] = \text{const.}$$

Miedzy jonami a niedysocjowanymi cząsteczkami ustalają się stany równowagi, dla których można napisać odpowiednie stałe równowagi. Dla roztworu CaF_2 można np. napisać:

$$K_1 = \frac{[\text{CaF}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{CaF}_2]},$$

$$K_{1,2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2}{[\text{CaF}_2]}.$$

Stężenie niedysocjowanych cząsteczek CaF_2 jest stałe, a więc i odpowiednie iloczyny jonowe mają wartość stałą:

$$[\text{CaF}^+] \cdot [\text{F}^-] = K_1 \cdot [\text{CaF}_2] = \text{const. } 1,$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = K_{1,2} \cdot [\text{CaF}_2] = \text{const. } (1,2).$$

W teorii roztworów wodnych jeden z takich iloczynów jonowych – iloczyn ze stężeń najprostszych postaci jonów związku słabo rozpuszczalnego w potęgach równych współczynnikiem stechiometrycznym nosi nazwę **iloczynu rozpuszczalności**:

We wzorze (12.1) ładunek kationu i anionu może być k razy większy niż wartości n i m ,

$$I_r = [K_r^{km+n}]^n \cdot [An^{kn}]^m \quad (12.1)$$

np. dla $AlPO_4$ $n = m = 1$, a ładunki jonów są równe 3+ i 3-, czyli $k = 3$; dla SnS_2 $n = 1$, $m = 2$, ładunki jonów są równe 4+ i 2-, czyli $k = 2$.

Jeżeli zrezygnujemy we wzorach ogólnych z oznaczenia ładunków jonów wzór (12.1) możemy zapisać jako:

$$I_{r_{K_r, An_m}} = [K]^n \cdot [An]^m \quad (12.2)$$

a dla rozpatrywanego wcześniej CaF_2 iloczyn rozpuszczalności będzie miał postać:

$$I_{CaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2.$$

12.2. ROZPUSZCZALNOŚĆ ZWIĄZKÓW SŁABO ROZPUSZCZALNYCH W CZYSTEJ WODZIE

Rozpuszczalność związków słabo rozpuszczalnych zależy od wielu czynników. Definiuje się ją dla roztworów nasyconych (pozostających w równowadze z osadem), o stałej temperaturze jako:

- stosunek ilości związku w roztworze do objętości roztworu:

$$R = \frac{n}{V} \text{ [mol/dm}^3\text{]}, \quad (12.3)$$

lub też jako:

- masę związku przypadającą na 100 g (1000 g) wody lub roztworu.

W rzeczywistym roztworze związku K_rAn_m , oprócz jonów K_r^{km+} i An^{kn-} istnieje również wiele jonów złożonych powstających w wyniku częściowej dysocjacji. Próby uwzględnienia ich obecności w roztworze bardzo komplikują obliczenia, zając więc sobie sprawę z przybliżenia, zaniebamy w dalszych rozważaniach stężenia wszystkich form częściowo zdysocjowanych. Jeżeli ponadto jony K_r^{km+} i An^{kn-} nie hydrolizują (lub też ich hydrolizę pominiemy) to rozpuszczalność związku słabo rozpuszczalnego możemy wyrazić jako:

$$R = \frac{[K_r^{km+}]^n}{n} = \frac{[An^{kn-}]^m}{m}, \quad (12.4)$$

Wykorzystując (12.4) otrzymujemy zależność między iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością:

$$I_r = [K_r^{km+n}]^n \cdot [An^{kn-}]^m = (nR)^n \cdot (mR)^m = n^n \cdot m^m \cdot R^{n+m} \quad (12.5)$$

(Wpływ hydrolizy i protonowania na rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych omówiony zostanie w rozdziale 13).

12.3. ROZPUSZCZALNOŚĆ ZWIĄZKÓW SŁABO ROZPUSZCZALNYCH W ROZTWORACH ZAWIERAJĄCYCH INNE ELEKTROLITY

Dodatek elektrolitu nie zawierającego jonów wspólnych ze słabo rozpuszczalnym związkiem K_rAn_m powoduje wzrost rozpuszczalności tego związku (tzw. efekt solny). Przykładem może być np. wzrost rozpuszczalności $BaSO_4$ w wyniku dodania $NaCl$. Zjawisko to związane jest ze zmianą siły jonowej roztworu od której zależą współczynniki aktywności jonów. Wartości iloczynu rozpuszczalności są określone dla siły jonowej równej zero, a więc dla roztworów, w których współczynniki aktywności są równe jedności. Wprowadzenie do roztworu elektrolitu ($NaCl$) powoduje wzrost siły jonowej ($I \neq 0$), współczynniki aktywności jonów zmniejszają się i rozpuszczalność wzrasta.

Wzrost rozpuszczalności elektrolitu słabo rozpuszczalnego może być dużo większy od związanego ze zmianą siły jonowej, gdy jony K_r^{km+} lub An^{kn-} są związane w roztworze w inne trwałe jony lub cząsteczki (np. w wyniku kompleksowania czy hydrolizy).

Dodatek elektrolitu oddysocjującego jony K_r^{km+} lub An^{kn-} (a więc jony wspólne z elektrolitem słabo rozpuszczalnym) powoduje zmniejszenie rozpuszczalności K_rAn_m . Tak np. rozpuszczalność Ag_2SO_4 zmniejsza się w wyniku dodania do roztworu Na_2SO_4 .

Rozważamy nasycony roztwór słabo rozpuszczalnego elektrolitu K_rAn_m , w którym stężenie kationów wspólnych z osadem, a pochodzących od dodanej soli K_rX wynosi c_{Kr} . Jeżeli zaniebamy wpływ zmiany siły jonowej roztworu, a jony K_r^{km+} i An^{kn-} nie ulegają hydrolizie czy kompleksowaniu, to stężenie równowagowe kationu będzie równe:

$$[K_r^{km+}] = c_{Kr} + n \cdot R', \quad (12.6)$$

gdzie: R' oznacza rozpuszczalność K_rAn_m w obecności wspólnego jonu.

Iloczyn rozpuszczalności będzie miał wówczas postać:

$$I_{r_{K_r, An_m}} = [K_r^{km+}]^n \cdot [An^{kn-}]^m = (c_{Kr} + n \cdot R')^n \cdot (m \cdot R')^m. \quad (12.7)$$

Gdy $c_{Kr} \gg n \cdot R'$, to wyprowadzona zależność upraszcza się:

$$I_r = c_{Kr}^n \cdot (m \cdot R')^m. \quad (12.8)$$

Analogiczne zależności otrzymuje się w przypadku wprowadzenia do roztworu elektrolitu

oddysocjującego jony An^n .

Osad związku słabo rozpuszczalnego może wytrącić się w wyniku zmieszania roztworów zawierających dobrze rozpuszczalne elektrolity: $KClX$ (pierwszy) i MAn (drugi). Osad $K_t A_n A_m$ wytrąci się, gdy w powstałym roztworze łączny jonowy będzie większy od Ir :

$$I_j = c_{Kt}^n \cdot c_{An}^m > Ir_{K_t A_n A_m} \quad (12.9)$$

Warunkiem rozpuszczenia osadu będzie więc:

$$I_j = c_{Kt}^n \cdot c_{An}^m < Ir_{K_t A_n A_m} \quad (12.9a)$$

W chemii analitycznej stosowane są dwa umowne terminy związane z wytrącaniem związków słabo rozpuszczalnych: całkowite wydzielenie i całkowite rozdzielanie. Pierwszy z nich odnosi się do wydzielanego z roztworu jonu (w postaci słabo rozpuszczalnego związku):

Całkowite wydzielenie danego jonu w postaci osadu ma miejsce wtedy, gdy jego stężenie nad osadem nie przekracza 10^{-5} mol/dm^3 .

Drugi termin dotyczy rozdzielenia różnych jonów występujących w roztworze poprzez selektywne wytrącenie jonów w postaci słabo rozpuszczalnych związków:

Całkowite rozdzielanie dwóch lub więcej jonów ma miejsce wtedy, gdy stężenie jonu oddzielnego jest w roztworze co najmniej o 4 rzędy mniejsze od stężeń pozostałych jonów, których zawartość w roztworze nie ulega zmianie.

12.4. PRZYKŁADY

Przykład 1

Jaka jest rozpuszczalność R [mol/dm^3] osadu $Ag_4[Fe(CN)_6]$ w wodzie?

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: $pIr = 44,07$.

Jeżeli założy się, że przy rozpuszczaniu związku ulega on całkowicie dysocjacji zgodnie z równaniem:



$$Ir = [Ag^+]^4 \cdot [Fe(CN)_6^{4-}] = (4R)^4 \cdot R = 256 R^5$$

Stąd:

$$R = \sqrt[5]{\frac{Ir}{256}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-44,07}}{256}} = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

Przykład 2

Jaka jest wartość iloczynu rozpuszczalności chromianu baru $BaCrO_4$, jeżeli w 500 cm^3 $0,00010 \text{ M } K_2CrO_4$ rozpuszcza się $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g } BaCrO_4$?

R o z w i ą z a n i e

Aby znaleźć wartość iloczynu rozpuszczalności

$$Ir = [Ba^{2+}] [CrO_4^{2-}] ,$$

należy obliczyć stężenia równowagowe jonów Ba^{2+} i CrO_4^{2-} w roztworze. Jony Ba^{2+} pochodzą tylko z $BaSO_4$:

$$[Ba^{2+}] = c_{BaCrO_4} = R ,$$

Natomiast jony chromianowe pochodzą od obydwu soli:

$$[CrO_4^{2-}] = c_{BaCrO_4} + c_{K_2CrO_4}$$

$$Ir = R(R + 1,0 \cdot 10^{-4}) .$$

Obliczając wartość R :

$$R = \frac{n_{BaCrO_4}}{M_{BaCrO_4} \cdot V} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{253,3 \cdot 0,500} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

można następnie obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności:

$$Ir = 1,2 \cdot 10^{-6} (1,2 \cdot 10^{-6} + 1,0 \cdot 10^{-4}) = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

Przykład 3

Czy wytrąci się osad $MgKPO_4$, jeżeli zmiesza się 100 cm^3 $0,040 \text{ M } MgCl_2$ z 200 cm^3 $0,0050 \text{ M } KCl$ zawierającego ponadto $0,10 \text{ g}$ wolnych jonów PO_4^{3-} ?

Rozwiązanie

Z tabel: $pI_r = 10,62 \rightarrow I_r = 2,4 \cdot 10^{-11}$.

Warunkiem wytrącenia osadu jest:

$$I_f = c_{Mg^{2+}} \cdot c_{K^+} \cdot c_{PO_4^{3-}} > I_{MgKPO_4}$$

Stężenia poszczególnych jonów w otrzymanym roztworze:

$$c_{Mg^{2+}} = c_{MgCl_2} \cdot \frac{V_1}{V} = 4,0 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0,100}{0,300} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{K^+} = c_{KCl} \cdot \frac{V_2}{V} = 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,200}{0,300} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{PO_4^{3-}} = \frac{m_{PO_4^{3-}}}{M \cdot V} = \frac{0,10}{95,0 \cdot 0,300} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Można teraz sprawdzić, jaką wartość ma iloczyn jonowy:

$$I_f = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-7} \gg I_r.$$

Wniosek: osad $MgKPO_4$ wytrąci się.

Przykład 4

Jaką objętość $0,0500 \text{ M } (NH_4)_2C_2O_4$ należy dodać do 750 cm^3 wody, aby rozpuszczalność CaC_2O_4 w tym roztworze wynosiła $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg/dm}^3$?

Rozwiązanie

Z tabel: $pI_r = 8,60$.

Rozpuszczalność CaC_2O_4 wyrażona w mol/dm^3 ma wynosić:

$$R = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{128,08} = 7,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Z warunków podanych w zadaniu wynika, że $[Ca^{2+}] = c_{CaC_2O_4} = R$.

Można więc obliczyć, jakie powinno być stężenie jonów $C_2O_4^{2-}$ w roztworze:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{I_r}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-8,60}}{7,8 \cdot 10^{-7}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Porównanie wartości stężenia $C_2O_4^{2-}$ z wartością R prowadzi do wniosku, że stężenie jonów szczawianowych w roztworze zależy jedynie od ilości dodanego szczawianu amonu, czyli od

objętości dodanego roztworu. Objętość tę można obliczyć z bilansu liczności jonów $C_2O_4^{2-}$:

$$3,2 \cdot 10^{-3} (750 + x) = 5,0 \cdot 10^{-2} \cdot x,$$

gdzie: x - objętość roztworu $(NH_4)_2C_2O_4$ w cm^3 , $x = 51 \text{ cm}^3$.

Przykład 5

Obliczyć rozpuszczalność $PbCl_2$ w wodzie uwzględniając współczynniki aktywności.

Rozwiązanie

Z tabel: $pI_r = 4,79$.

Obliczając rozpuszczalność związku słabo rozpuszczalnego przy uwzględnieniu współczynników aktywności, w pierwszym etapie oblicza się przybliżone stężenia jonów, traktując iloczyn rozpuszczalności jako iloczyn ze stężeń jonów. Następnie, znając wartości stężeń jonów, oblicza się siłę jonową roztworu i dalej współczynniki aktywności poszczególnych jonów.

Drugi etap - to obliczenie stężeń jonów ze wzoru na iloczyn rozpuszczalności, przyjmowany teraz jako iloczyn z aktywności jonów. Jeżeli różnice stężeń jonów (które są miarą rozpuszczalności), nie są zbyt duże, to można na tym poprzestać i obliczyć rozpuszczalność.

Jeśli te różnice są znaczne, należy na nowo obliczyć siłę jonową i ponownie współczynniki aktywności, używając do obliczeń siły jonowej wartości stężeń obliczonych w drugim etapie.

Wartości stężeń obliczone w trzecim etapie za pomocą nowych współczynników aktywności są już zwykle wystarczająco dokładne.

Pierwszy etap:



$$I_r = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = R(2R)^2 = 4R^3,$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{I_r}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,79}}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

Stąd:

$$[Pb^{2+}] = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad [Cl^-] = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Siła jonowa:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (1,59 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 3,18 \cdot 10^{-2} \cdot 1) = 4,78 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Współczynniki aktywności przy takiej sile jonowej należy obliczyć ze wzoru pełnego:

$$\log \gamma_{Pb^{2+}} = -0,51 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{0,0478}}{1 + 1,3 \sqrt{0,0478}} = -0,347,$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0,51 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,0478}}{1 + 1,0 \sqrt{0,0478}} = -0,092,$$

$$\gamma_{Pb^{2+}} = 0,449, \quad \gamma_{Cl^-} = 0,810.$$

Drugi etap:

$$I_r = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 \cdot \gamma_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2,$$

$$I_r = 4R^3 \cdot \gamma_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2,$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{I_r}{4 \cdot \gamma_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,79}}{4 \cdot 0,449 \cdot 0,810^2}} = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

Stąd:

$$[Pb^{2+}] = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad [Cl^-] = 4,80 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Porównując stężenia jonów Pb^{2+} i Cl^- otrzymane w pierwszym i drugim etapie obliczeń, można zauważyć, że różnią się one znacznie. Należy więc raz jeszcze powtórzyć obliczenia.

Tzeci etap:

$$I = \frac{1}{2} (2,40 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 4,80 \cdot 10^{-2} \cdot 1) = 7,20 \cdot 10^{-2},$$

$$\log \gamma_{Pb^{2+}} = -0,51 \cdot 4 \frac{\sqrt{0,0720}}{1 + 1,3 \sqrt{0,0720}} = -0,406,$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0,51 \cdot 1 \frac{\sqrt{0,0720}}{1 + 1,0 \sqrt{0,0720}} = -0,108,$$

$$\gamma_{Pb^{2+}} = 0,383, \quad \gamma_{Cl^-} = 0,780.$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,79}}{4 \cdot 0,383 \cdot 0,780^2}} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

Ponieważ wartość $R = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ niewiele różni się od obliczonej w drugim etapie, wynik można uznać za poprawny.

Przykład 6

Obliczyć zakres p_{pH} , w którym nastąpi selektywne wytrącenie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z roztworu zawierającego chlorek żelaza FeCl_3 i chlorek cynku ZnCl_2 . Stężenia obu soli są jednakowe i wynoszą $0,10 \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 38,6$; $pK_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 15,52$; $pK_w = 14,00$.

Określenie "selektywne wytrącenie" należy rozumieć jako całkowite rozdzielanie. Oznacza to, że z roztworu zawierającego jony Fe^{3+} i Zn^{2+} następuje wytrącenie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w takim stopniu, że stężenie pozostałych jonów Fe^{3+} jest co najmniej 4 rzędy mniejsze od stężenia jonów Zn^{2+} , podczas gdy liczność jonów cynku w roztworze nie ulega zmianie.

Z tekstu zadania nie wynika, aby następowała zmiana objętości roztworu, należy więc rozumieć, że stężenie jonów cynku nie zmienia się.

$$[\text{Fe}^{3+}] \leq \frac{0,10}{10^4} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Należy obliczyć, jakie powinno być stężenie jonów OH^- , aby $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{I_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{10^{-38,6}}{10^{-5,00}},$$

$$[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad p\text{OH} = 11,2, \quad p\text{CH} = 2,8,$$

oraz jakie będzie stężenie jonów OH^- w roztworze o $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ w chwili rozpoczęcia wytrącania się osadu $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{I_{\text{Zn}(\text{OH})_2}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{10^{-15,52}}{0,10},$$

$$[\text{OH}^-] = 5,50 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad p\text{OH} = 7,26, \quad p\text{CH} = 6,74.$$

Porównanie obu wartości p_{CH} prowadzi do następującego wniosku: selektywne wytrącanie żelaza nastąpi w zakresie p_{CH} od 2,8 do 6,7. Zwiększenie p_{CH} powyżej wartości 6,7 może doprowadzić do wytrącania się cynku, zmniejszenie poniżej 2,8 do niecałkowitego wytrącenia żelaza.

Przykład 7

Do $10,0 \text{ cm}^3$ $0,0250 \text{ M}$ KI dodano $235,8 \text{ mg}$ stałego bromianu srebra AgBrO_3 . Jakie jest stężenie jonów jodkowych I^- nad osadem?

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_{\text{AgI}} = 16,08$; $pK_{\text{AgBrO}_3} = 4,26$.

Jeżeli dwa związki o ogólnym wzorze A_nB_m mają te same wartości m i n , to przez porównanie wartości ich iloczynów rozpuszczalności można bezpośrednio stwierdzić, który związek

jest słabiej rozpuszczalny (ten, którego I_r jest mniejszy). W omawianym przypadku AgI jest znacznie słabiej rozpuszczalny od $AgBrO_3$. Osad $AgBrO_3$, w zależności od stężenia jonów I^- znajdujących się w roztworze, częściowo lub całkowicie przemieni się w osad AgI . Aby ocenić jaka część osadu $AgBrO_3$ ulegnie przemianom w AgI , należy obliczyć początkową licznosc jonów Ag^+ w osadzie i jonów I^- w roztworze:

$$n_{Ag^+} = n_{AgBrO_3} = \frac{m_{AgBrO_3}}{M_{AgBrO_3}} = \frac{0,2358}{235,8} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n_{I^-} = c_{KI} \cdot V = 2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Ponieważ licznosc jonów I^- jest mniejsza niż licznosc jonów Ag^+ można założyć, że praktycznie wszystkie jony I^- mogą wytrącić się jako AgI . Reszta jonów Ag^+ pozostanie w roztworze lub w osadzie w postaci $AgBrO_3$. Nasuwa się wniosek, że stężenie jonów Ag^+ w roztworze będzie zależało od stężenia jonów BrO_3^- , ponieważ liczba jonów BrO_3^- w roztworze będzie znaczna. Stężenie jonów I^- natomiast będzie zależało od tego, jakie jest stężenie jonów Ag^+ w roztworze.

Oznaczając wielkości stanu początkowego symbolem zero, a wielkości stanu równowagowego symbolem $prim$ można powyższe wnioski zapisać w postaci wzorów:

$$[Ag^+]^0 = \frac{I_{AgBrO_3}}{[BrO_3^-]^0}, \quad [I^-]^0 = \frac{I_{AgI}}{[Ag^+]^0}.$$

Jakie jest stężenie jonów BrO_3^- w roztworze? Składa się na nie stężenie jonów BrO_3^- "pozostawionych" jonów Ag^+ przez jony jodkowe oraz stężenie jonów BrO_3^- istniejących w roztworze w wyniku rozpuszczania się dodatkowej ilości $AgBrO_3$ równe $[Ag^+]^0$.

Można napisać:

$$n_{BrO_3^-}^0 = n_{AgI}^0 + n_{Ag^+}^0 = n_{I^-}^0 + n_{Ag^+}^0,$$

$$[BrO_3^-]^0 = [I^-]^0 + [Ag^+]^0.$$

Oznaczając:

$$[Ag^+]^0 = x,$$

Otrzymuje się:

$$x = \frac{I_{AgBrO_3}}{[I^-]^0 + x} = \frac{10^{-4,26}}{0,025 + x}, \quad x = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Stąd:

$$[I^-]^0 = \frac{10^{-16,08}}{2,05 \cdot 10^{-3}} = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Porównując $[I^-]^0$ i $[I^-]^0$ widać, że założenie, iż praktycznie wszystkie jony jodkowe ulegają wytrąceniu, tzn., że $n_{AgI}^0 = n_{I^-}^0$, było słuszne.

12.5. ZADANIA

1. W 250 cm³ wody rozpuszcza się 1,96 g bromku ołowiu $PbBr_2$. Znaleźć iloczyn rozpuszczalności tego związku.
2. Znaleźć iloczyn rozpuszczalności $MgNH_4PO_4$, jeżeli wiadomo, że w 100 cm³ wody rozpuszcza się 0,00057 g $MgNH_4PO_4$.
3. Osad CaF_2 o masie 5,35 g przemieniano trzykrotnie wodą. Objętość każdej porcji wody wynosiła 50 cm³. W wyniku przemiany osad stracił 4,67 · 10⁻²% swej pierwotnej masy. Jaka jest wartość pI_r tego związku?
4. Określić wartość pI_r fosforanu ołowiu $Pb_3(PO_4)_2$, jeśli wiadomo, że w 1,0 m³ wody rozpuszcza się 1,2 · 10⁻⁶ kg tego związku.
5. Znaleźć rozpuszczalność Ag_3PO_4 wyrażoną w mol/dm³.
6. Jakiej objętości wody potrzeba do rozpuszczenia 1,332 kg BaF_2 ?
7. W jakiej objętości wody rozpuści się 0,020 g szczawianu srebra $Ag_2C_2O_4$?
8. Obliczyć masę fosforanu potasowo-magnezowego, jaka rozpuści się w 2,7 dm³ wody.
9. W jakiej objętości wody rozpuści się 0,10 g $PbCl_2$?
10. Obliczyć masę Ag_2SO_4 , który rozpuści się w 5,0 m³ wody.
11. Obliczyć rozpuszczalność Ag_2CO_3 w wodzie, uwzględniając współczynniki aktywności.

12. Czy pojawi się osad CoCO_3 w roztworze powstałym przez zmieszanie ze sobą równych objętości $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M CoCl}_2$ i $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$?
13. Do 50 cm^3 $0,010 \text{ M BaCl}_2$ dodano $2,0 \text{ cm}^3$ $5,0$ -procentowego H_2SO_4 o gęstości $1,012 \text{ g/cm}^3$. Czy wytrąci się osad BaSO_4 ?
14. Zmieszano ze sobą roztwory $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i NaCl w stosunku objętościowym $5 : 30$. Ułamki molowe obu substancji w pierwotnych roztworach były sobie równe i wynosiły $0,0050$. Czy wytrąci się osad PbCl_2 ?
15. W nasyconym roztworze $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ masa wolnych jonów cynku stanowi $4,95 \cdot 10^{-5} \%$ masy roztworu. Znaleźć pH tego związku.
16. Obliczyć masę chlorku srebra, jaka rozpuści się w 500 cm^3 $0,010 \text{ M AgNO}_3$.
17. Jaka ilość AgNO_3 należy dodać do wody, aby rozpuszczalność Ag_3PO_4 zmalała stukrotnie?
18. Obliczyć masę MgNH_4PO_4 , jaka rozpuści się w $2,50 \text{ dm}^3$ roztworu o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$ względem jonów Mg^{2+} i $0,010 \text{ mol/dm}^3$ względem NH_4^+ .
19. Jakże powinno być stężenie AgNO_3 w roztworze przemywającym, aby w 200 cm^3 tego roztworu rozpuściło się nie więcej niż $0,040 \text{ mg}$ chromianu srebra Ag_2CrO_4 ?
20. Zmieszano ze sobą 10 cm^3 $0,050 \text{ M SrCl}_2$ i 10 cm^3 $1,00 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Po odwirowaniu osadu do 15 cm^3 klarownego przesączu dodano $5,0 \text{ cm}^3$ $0,080 \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Czy wytrąci się osad SrC_2O_4 ?
21. Do 100 cm^3 $0,010 \text{ M K}_3\text{AsO}_4$, zawierającego ponadto $9,5 \text{ mg}$ jonów PO_4^{3-} , dodawano kroplami stężony roztwór AgNO_3 . Obliczyć masę wolnych jonów AsO_4^{3-} , które pozostaną w roztworze w chwili, gdy zacznie wytrącać się osad fosforanu srebra Ag_3PO_4 .
22. Zmieszano 50 cm^3 $0,20 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2$ i 150 cm^3 $0,20 \text{ M NaOH}$. Jakże będzie stężenie jonów Mn^{2+} nad osadem?
23. W $1,00 \text{ dm}^3$ roztworu znajduje się 500 mg jonów Ag^+ i $5,0 \text{ mg}$ jonów Pb^{2+} . Do tego roztworu dodawano kroplami stężony roztwór K_2CrO_4 . Który z osadów zacznie wytrącać się pierwszy?

24. W $2,00 \text{ dm}^3$ roztworu znajduje się 216 mg jonów Ag^+ i 54 mg jonów Mg^{2+} . Do tego roztworu dodawano kroplami stężony roztwór węglanu sodu. Który z osadów, MgCO_3 czy Ag_2CO_3 , zacznie wytrącać się pierwszy?
25. Do roztworu zawierającego $0,0010 \text{ g KF}$ i $0,50 \text{ mg K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ w $1,0 \text{ cm}^3$ dodawano kroplami stężony roztwór SrCl_2 . Który z osadów, SrF_2 czy SrC_2O_4 , wytrąci się pierwszy?
26. Jakże powinno być stężenie roztworu węglanu sodu, aby przy użyciu 1000 cm^3 tego roztworu $3,00 \text{ g BaSO}_4$ zamienić w osad BaCO_3 ?
27. Do 50 cm^3 $0,0020 \text{ M SnCl}_2$ dodano 125 cm^3 $0,050 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ i 25 cm^3 $0,0020 \text{ M NH}_4\text{OH}$. Czy w tak otrzymanym roztworze wytrąci się $\text{Sn}(\text{OH})_2$?
28. Jaka jest wyrażona w kg/m^3 rozpuszczalność starego osadu $\text{Co}(\text{OH})_2$ w roztworze o $\text{pH} = 11,0$?
29. Dla jakiego pH rozpuszczalność $\text{Cr}(\text{OH})_3$ będzie wynosiła $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, jeśli wiadomo, że roztwór ma stałą siłę jonową $I = 1 \text{ D}$?
30. Jaka objętość $2,00 \text{ M NaCl}$ należy dodać do $1,0 \text{ dm}^3$ $0,10 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$, aby całkowicie wytrącić ołów z tego roztworu?
31. Jakże powinno być pH roztworu, aby nie wytrącił się osad $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ jeżeli w 200 cm^3 tego roztworu znajduje się $0,972 \text{ g}$ jonów Al^{3+} ?
32. 10 cm^3 $0,20 \text{ M NH}_4\text{OH}$ zmieszano z 10 cm^3 roztworu zawierającego 190 mg MgCl_2 . Obliczyć masę stałego chlorku amonu NH_4Cl , jaką należy dodać do tego roztworu, aby uzyskać całkowicie rozpuszczenie powstałego osadu.
33. 20 cm^3 nasyconego roztworu PbCrO_4 zmieszano z 30 cm^3 $4,0 \text{ M KCl}$. Czy wytrąci się osad PbCl_2 ?
34. Obliczyć masę stałego chromianu potasu, który należy dodać do 50 cm^3 $0,0050 \text{ M BaCl}_2$, aby nie wytrącił się osad BaCO_3 po dodaniu 10 cm^3 $0,0050 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ do 10 cm^3 przesączu pozostałego po oddzieleniu BaCrO_4 .
35. Do jakiego pH należy doprowadzić roztwór SnCl_2 o stężeniu $0,010 \text{ mol/dm}^3$, aby całkowicie wydzielić z tego roztworu cynę?

36. Do 1000 cm³ 1,0·10⁻⁵ M BaCl₂ dodawano stopniowo nasycony roztwór Ag₂CO₃. Jaka objętość nasyconego roztworu Ag₂CO₃ należy dodać, aby pojawił się osad AgCl, a jaka aby pojawił się osad BaCO₃?

37. Do 5,0 dm³ nasyconego roztworu PbSO₄ dodano 7,0·10⁻⁴ g BaSO₄. Obliczyć, czy taka masa siarczanu baru ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu.

38. Trwały osad Mg(OH)₂ w ilości 0,0150 g przeniwano dwukrotnie porcjami roztworu o pch = 11,70. Jaki procent osadu uległ rozpuszczeniu, jeśli objętość jednej porcji roztworu wynosiła 100 cm³?

39. Siarczek kobaltu ma dwie odmiany α i β. Jaki procent masy każdego z siarczków rozpuści się w 300 cm³ wody, jeżeli ich masy są jednakowe i wynoszą po 100 mg?

40. W roztworze znajdowało się 0,120 g jonów Cu²⁺. Jony miedziowe wytrącono w postaci CuS. Jaka objętość wody można przemywać otrzymany osad siarczku miedzi, aby straty masy nie były większe niż 1,0·10⁻⁴ %?

41. W 100 cm³ roztworu znajduje się 1,0·10⁻⁵ mola jonów CrO₄²⁻ i 2,0·10⁻⁵ mola jonów PO₄³⁻. Jakie może być najmniejsze i największe stężenie roztworu AgNO₃, aby po dodaniu 100 cm³ tego roztworu do roztworu pierwotnego nastąpiło całkowite rozdzielanie jonów CrO₄²⁻ i PO₄³⁻?

42. W 500 cm³ roztworu znajduje się 108 mg jonów Ag⁺ i 0,020 mola jonów Pb²⁺. Określić największą i najmniejszą masę stałego NaCl, którą należy dodać do tego roztworu, aby nastąpiło całkowite rozdzielanie jonów srebra i ołowiu.

43. Obliczyć a) rozpuszczalność BaSO₄ w 0,015 M NaCl uwzględniając współczynniki aktywności, b) procentowy błąd wartości rozpuszczalności obliczonej bez uwzględnienia współczynników aktywności.

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SOLI SŁABO ROZPUSZCZALNYCH,

KTÓRYCH JONY ULEGĄ HYDROLIZIE

Rozpuszczalność elektrolitów słabo rozpuszczalnych jest w rzeczywistości większa od obliczonej z iloczynu rozpuszczalności. Niecałkowita dysocjacja rozpuszczonego związku, hydroliza jonów (zależna od odczynu roztworu) czy kompleksowanie - powodują, że w roztworze rozpuszcza się więcej związku niż wynikałoby to z równowagowych stężeń jonów, które wchodzi do iloczynu rozpuszczalności. W najogólniejszym przypadku poprawne obliczenia wymagają ułożenia szeregu równań opisujących:

1. bilans stężeń,
2. bilans ładunków (warunek elektroobojętności roztworu),
3. równowagi między formami jonów w roztworze, z których można obliczyć żądany parametr roztworu (rozpuszczalność, pch czy też stężenie).

W niniejszym rozdziale rozważone zostaną równowagi w roztworach pozostających w równowadze z osadem słabo rozpuszczalnego elektrolitu, którego kation i/lub anion pochodzi od słabych elektrolitów. W rozważanych roztworach nie będzie zachodziło kompleksowanie i pominięta zostanie niecałkowita dysocjacja związku słabo rozpuszczalnego.

13.1. ROZPUSZCZALNOŚĆ A pch ROZTWORU

Wiele słabo rozpuszczalnych związków zawiera kationy słabych zasad i/lub aniony słabych kwasów. Jony te w roztworze wodnym ulegają hydrolizie a rozpuszczalność związku obliczona z uwzględnieniem hydrolizy jest większa (i bardziej zbliżona do rzeczywistości) niż obliczona z jej pominięciem.

Rozważmy np. nasycony roztwór fosforanu ołowiu Pb₃(PO₄)₂. Z tabel dla I = 0 znajdujemy stałe równowag: pI_r = 42,10; pK_w = 14,00; pK_{b1} = 3,06; pK_{b2} = 7,82; pK_{a1} = 2,15; pK_{a2} = 7,18 i pK_{a3} = 12,38. Widać z nich, że zarówno kation jak i anion będą ulegały hydrolizie, która ze względu na wielowartościowości jonów będzie wieloetapowa.

Powstające z dysocjacji związku jony:



będą hydrolizowały zgodnie z reakcjami (w nawiasach podano symbole odpowiadających im stałych równowag):



Całkowite (analityczne) stężenie kationu w roztworze (związanie bezpośrednio z rozpuszczalnością związku) jest sumą stężeń równowagowych wszystkich form, w jakich on występuje:

$$C_{Pb^{2+}} = 3 \cdot R = [Pb^{2+}] + [Pb(OH)^+] + [Pb(OH)_2]. \quad (13.7)$$

Podobnie dla anionu otrzymujemy równanie bilansowe:

$$C_{PO_4^{3-}} = 2 \cdot R = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]. \quad (13.8)$$

Korzystając z definicji stałych równowag stężenia równowagowe w przypadku kationu można przedstawić jako funkcje $[Pb^{2+}]$ i $[OH^-]$:

$$[Pb(OH)^+] = \frac{K_w \cdot [Pb^{2+}]}{K_{b2} \cdot [H^+]} = [Pb^{2+}] \cdot \frac{[OH^-]}{K_{b2}}, \quad (13.9)$$

$$[Pb(OH)_2] = \frac{K_w \cdot [Pb(OH)^+]}{K_{b1} \cdot [H^+]} = [Pb^{2+}] \cdot \frac{[OH^-]^2}{K_{b2} \cdot K_{b1}}, \quad (13.10)$$

i jako funkcje $[PO_4^{3-}]$ i $[H^+]$ w przypadku anionu:

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_w \cdot [PO_4^{3-}]}{K_{a3} \cdot [OH^-]} = [PO_4^{3-}] \cdot \frac{[H^+]}{K_{a3}}, \quad (13.11)$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_w \cdot [HPO_4^{2-}]}{K_{a2} \cdot [OH^-]} = [PO_4^{3-}] \cdot \frac{[H^+]^2}{K_{a3} \cdot K_{a2}}, \quad (13.12)$$

$$[H_3PO_4] = \frac{K_w \cdot [H_2PO_4^-]}{K_{a1} \cdot [OH^-]} = [PO_4^{3-}] \cdot \frac{[H^+]^3}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1}}, \quad (13.13)$$

Po podstawieniu otrzymanych zależności do równań bilansowych otrzymujemy:

$$3 \cdot R = [Pb^{2+}] \cdot \left[1 + \frac{[OH^-]}{K_{b2}} + \frac{[OH^-]^2}{K_{b2} \cdot K_{b1}} \right], \quad (13.14)$$

oraz:

$$2 \cdot R = [PO_4^{3-}] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1}} \right], \quad (13.15)$$

Pamiętając, że iloczyn rozpuszczalności $Pb_3(PO_4)_2$ jest zdefiniowany jako:

$$I'_{Pb_3(PO_4)_2} = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2, \quad (13.16)$$

po podstawieniu wartości stężeń równowagowych $[Pb^{2+}]$ i $[PO_4^{3-}]$ obliczonych z (13.14) i (13.15) otrzymamy zależność wiążącą rozpuszczalność związku, którego kation i anion ulegają hydrolizie, z odczynem roztworu:

$$I' = \frac{(3 \cdot R)^3}{(2 \cdot R)^2} \cdot \left[1 + \frac{[OH^-]}{K_{b2}} + \frac{[OH^-]^2}{K_{b2} \cdot K_{b1}} \right]^3 \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1}} \right]^2. \quad (13.17)$$

W postaci ogólnej wyrażenie to ma raczej skomplikowaną postać:

$$I'_{B_nA_m} = \frac{(n \cdot R)^n}{(m \cdot R)^m} \cdot \left[1 + \frac{[OH^-]}{K_{bm}} + \dots + \frac{[OH^-]^m}{K_{bm} \cdot \dots \cdot K_{bl}} \right]^n \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{an}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{an} \cdot \dots \cdot K_{al}} \right]^m. \quad (13.18)$$

Zależności te upraszczają się bardzo, gdy jony tworzące osad są obdarzone mniejszymi ładunkami,

lub gdy hydrolizuje tylko kation (lub anion).

Wyprowadzone powyżej zależności są niezależne od źródła jonów H^+ (OH^-), mogą więc być stosowane do wszystkich rozтворów, bez względu na to, czy odczyn roztworu jest związany tylko z hydrolizą jonów z osadu czy też jest on regulowany obecnością buforu czy też mocnego kwasu lub zasady. Można je również stosować w przypadkach, gdy rozpuszczalność związku jest tak mała, że za pH roztworu można przyjąć pH czystszej wody (założenie to należy jednak zawsze sprawdzić po obliczeniu rozpuszczalności).

Korzystając z podanych wcześniej stałych i wyprowadzonej zależności możemy obliczyć rozpuszczalność $Pb_3(PO_4)_2$ (R'') w roztworach o różnych wartościach pH i porównać je z wartością rozpuszczalności obliczonej bez uwzględnienia hydrolizy kationu i anionu ($R = 1,5 \cdot 10^{-9}$ mol/dm³). Dla kilku wartości pH podano je w Tabeli 13.1.

Tabela 13.1. Rozpuszczalności $Pb_3(PO_4)_2$ obliczone z uwzględnieniem hydrolizy

[H ⁺]	Dominujące w roztworze formy		R'	R'' / R
	kationu	anionu		
10 ⁻¹	Pb ²⁺	H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻	4,7·10 ⁻²	3,1·10 ⁷
10 ⁻⁴	Pb ²⁺	H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₃ PO ₄	6,3·10 ⁻⁵	42000
10 ⁻⁷	Pb ²⁺ , Pb(OH) ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	1,0·10 ⁻⁶	670
10 ⁻¹⁰	Pb(OH) ⁺ , Pb(OH) ₂	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	2,8·10 ⁻⁶	1900
10 ⁻¹³	Pb(OH) ₂	PO ₄ ³⁻ , HPO ₄ ²⁻	3,5·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁵

Obliczenie pH roztworu powstałego w wyniku rozpuszczenia związku słabo rozpuszczalnego nie zawsze wymaga stosowania pełnego wzoru (13.18). Gdy nie jest znane pH roztworu a hydroliza jednego z jonów jest na tyle duża, że stężenie jonów H^+ (OH^-) powstałych w jej wyniku jest dużo większe od stężenia tych jonów powstałych z dysocjacji wody (a więc gdy dysocjacja H_2O jest do pominięcia), wystarczy rozważyć tylko pierwszy (lub pierwszy i drugi) etap hydrolizy.

Jeśli pierwszy stopień hydrolizy np. anionu A^{n-} z $K_{H_1}A_m$ jest bardzo duży ($\beta_1 > 99\%$, następnie są do zaniedbania) wystarczy przyjąć, że:

$$[HA^{(n-1)-}] > [A^{n-}] \quad (13.19)$$

Ponieważ dalsze etapy hydrolizy zachodzą w niewielkim stopniu, to z pierwszego etapu wynika, że:

$$[OH^-] = [HA^{(n-1)-}] \quad (13.20)$$

a w bilansie anionu będzie liczyło się tylko stężenie $HA^{(n-1)-}$ (stężenia pozostałych form będą do pominięcia). Stąd:

$$C_{A^{n-}} = m \cdot R = [HA^{(n-1)-}] \quad (13.21)$$

Przekształcając pierwszą stałą hydrolizy jonu A^{n-} i wykorzystując ostatnie dwie równości otrzymujemy:

$$[A^{n-}] = \frac{[HA^{(n-1)-}] \cdot [OH^-] \cdot K_{an}}{K_w} = \frac{(m \cdot R)^2 \cdot K_{an}}{K_w} \quad (13.22)$$

skąd po podstawieniu do definicji iloczynu rozpuszczalności otrzymujemy zależność pozwalającą obliczyć rozpuszczalność:

$$I_{K_1, A_m} = (n \cdot R)^n \cdot \left[\frac{m^2 \cdot R^2 \cdot K_{an}}{K_w} \right]^m \quad (13.23)$$

Stężenie jonów OH^- w tym roztworze wynika z równań (13.20) i (13.21):

$$[OH^-] = m \cdot R.$$

Gdy stężenia jonów pochodzących z dysocjacji wody są do pominięcia, a pierwszy stopień hydrolizy np. anionu nie jest bardzo duży, w bilansie anionu należy uwzględnić pierwsze dwa czynniki:

$$m \cdot R = [A^{n-}] + [HA^{(n-1)-}] \quad (13.24)$$

Ponieważ $[OH^-] = [HA^{(n-1)-}]$, z pierwszej stałej hydrolizy otrzymujemy:

$$m \cdot R = [A^{n-}] + \left[\frac{K_w \cdot [A^{n-}]}{K_{an}} \right] \quad (13.25)$$

skąd po przekształceniu:

$$[A^{n-}]^2 - \left[2 \cdot m \cdot R + \frac{K_w}{K_{an}} \right] \cdot [A^{n-}] + m^2 \cdot R^2 = 0 \quad (13.26)$$

Z równania tego można wyznaczyć $[A^{n-}]$ jako funkcję R . Podstawiając tak określone $[A^{n-}]$ do definicji iloczynu rozpuszczalności obliczamy rozpuszczalność R związku $K_{H_1}A_m$. Stężenie jonów $[OH^-]$ w roztworze będzie równe drugiemu czynniki bilansu (13.25). Podstawiając rozpuszczalność do bilansu znajdujemy $[A^{n-}]$ i obliczamy:

$$[OH^-] = \left[\frac{K_w \cdot [A^{n-}]}{K_{an}} \right] \quad (13.27)$$

13.2. SIARKOWODÓR I SIARCZKI

Siarczki metali odgrywają bardzo istotną rolę w wydzielaniu i rozdzielaniu jonów metali w roztworach. Gazowy H_2S , który dawniej stosowano do ich wytrącania, jest silnie toksyczny, zastąpiono go więc amidek kwasu tiocetowego (AKT). Związek ten w trakcie gotowania roztworu rozkłada się z wydzieleniem H_2S i nasyca roztwór siarkowodorem:



Stwierdzono, iż w temperaturze pokojowej stężenie analityczne H_2S w nasyconych nim roztworach jest stałe i wynosi $0,10 \text{ mol/dm}^3$. Ponieważ stała dysocjacji tego kwasu są bardzo małe ($K_{a1} \approx 10^{-7}$, $K_{a2} \approx 10^{-13}$), w roztworach kwaśnych dysocjacja H_2S zachodzi w nieznacznym stopniu i w równaniu bilansowym:

$$c_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (13.29)$$

ostatnie dwa wyrazy sumy są dużo mniejsze od pierwszego (i można je pominąć). Praktycznie więc:

$$c_{H_2S} = [H_2S] = 0,10 \text{ mol/dm}^3 \quad (13.30)$$

i wyrażenie ma ogólną stałą dysocjacji przybierze postać:

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{0,10}, \quad (13.31)$$

którą przeważnie podaje się w dogodnej do obliczeń formie iloczynu jonowego siarkowodoru:

$$I_{H_2S} = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot 0,10 = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}]. \quad (13.32)$$

Po podstawieniu danych dla np. I = 0 otrzymujemy:

$$I_{H_2S} = 10^{-20,58} = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}]. \quad (13.33)$$

Z iloczynu jonowego H_2S wynika, że w kwaśnych roztworach nasyconych siarkowodorem stężenie równowagowe jonów S^{2-} zależy wyłącznie od $[H^+]$. Pozwala to na łatwe wyznaczenie stężenia jonów metali w chwili zakończenia wytrącania siarczku lub rozpuszczalności siarczku jeśli tylko pch roztworu nasyconego H_2S ma stałą wartość (regulowana np. buforem lub dodatkami mocnego kwasu).

W nasyconych H_2S roztworach obojętnych i słabo kwaśnych założenie $c_{H_2S} = [H_2S] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ przestaje być słuszne, gdyż w bilansie (13.29) zaczynają się liczyć również jony HS^- . Stężenie równowagowe jonów siarczkowych, potrzebne do dalszych obliczeń, wyznaczamy wówczas ze statych równowag dla H_2S , uwzględniając w nich jony HS^- .

13.3. INNE CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA ROZPUSZCZALNOŚĆ

Kolejnym czynnikiem wpływającym na rozpuszczalność związków słabo rozpuszczalnych jest (o ile występuje) kompleksowanie jonów tworzących osad. Uwzględnienie kompleksowania będzie oczywiście zwiększało obliczoną rozpuszczalność i jeszcze bardziej zbliżało ją do rzeczywistej. Poszerzenie obliczeń wymaga uwzględnienia w równaniach bilansowych stężeń poszczególnych form związków kompleksowych (i znajomości statych ich trwałości).

Stan równowagi w roztworze nad osadem elektrolitu słabo rozpuszczalnego określa z jednej strony iloczyn rozpuszczalności, a z drugiej strony stałe równowag uśtalających się między jonami w roztworze.

13.4. PRZYKŁADY

Przykład 1

Jaka jest wartość iloczynu rozpuszczalności siarczku kadmu CdS , jeżeli wiadomo, że jego rozpuszczalność w roztworze o statym $pH = 7,00$ wynosi $7,85 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$? Uwzględnić tylko hydrolizę jonów siarczkowych S^{2-} .

Rozwiązanie

Z tabel: $pK_{a1} = 6,98$; $pK_{a2} = 12,6$.

Zależność pomiędzy rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności w takim przypadku wyraża wzór (13.18), który dla CdS można zapisać następująco:

$$I_{rCdS} = [Cd^{2+}] [S^{2-}] = \frac{R^2}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}},$$

$$I_{rCdS} = \frac{(7,85 \cdot 10^{-11})^2}{1 + \frac{1,00 \cdot 10^{-7}}{2,51 \cdot 10^{-13}} + \frac{(1,00 \cdot 10^{-7})^2}{2,51 \cdot 10^{-13} \cdot 1,05 \cdot 10^{-7}}} = 10^{-26,1},$$

$$I_{rCdS} = 8 \cdot 10^{-27}.$$

Przykład 2

Obliczyć wynikającą z wartości iloczynu rozpuszczalności siarczku manganu (MnS) jego rozpuszczalność w wodzie z uwzględnieniem i bez uwzględnienia hydrolizy jonów S^{2-} .

Rozwiązanie

Z tabeli: $pI_r = 9,6$; $pK_{a1} = 6,98$; $pK_{a2} = 12,6$.

a) Obliczenie rozpuszczalności MnS bez uwzględnienia hydrolizy jonów S^{2-} :

$$I_{rMnS} = [Mn^{2+}][S^{2-}] = R^2,$$

$$R = \sqrt{I_{rMnS}} = \sqrt{10^{-9,6}},$$

$$R \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

b) Obliczenie rozpuszczalności MnS z uwzględnieniem hydrolizy:

Nie jest znane pCH roztworu i chcąc obliczyć rozpuszczalność nie można zastosować wzoru (13.18). Ponieważ rozpuszczalność MnS jest większa niż 10^{-5} mol/dm^3 i pierwsza stała hydrolizy jonów siarczkowych jest duża (gdyż K_{a2} dla H_2S ma bardzo małą wartość), można przypuszczać, że rozpuszczalność można obliczyć stosując zależność (13.23).

Oznaczając

$$[HS] = [OH] = R, \quad [Mn^{2+}] = R$$

i zakładając, że $[HS] \gg [S^{2-}]$ (co najmniej o 2 rzędy), można napisać:

$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[HS] \cdot [OH]}{[S^{2-}]} = \frac{R^2}{[S^{2-}]},$$

$$[S^{2-}] = \frac{R^2}{K_{a2}}.$$

Stąd:

$$I_{rMnS} = [Mn^{2+}][S^{2-}] = R \cdot \frac{R^2}{K_{a2}} = \frac{R^3}{K_{a2}},$$

$$R = \sqrt[3]{I_{rMnS} \cdot K_{a2}} = \sqrt[3]{2,51 \cdot 10^{-10} \cdot 4,0 \cdot 10^{-2}} = 10^{-3,67},$$

$$R \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Sprawdzenie założeń:

$$[OH^-] = [OH^-]_h \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \gg [OH^-]_{H_2O} =$$

$$= [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \approx 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3,$$

$$[HS^-] = R \gg [S^{2-}] = \frac{I_{rMnS}}{R} = \frac{I_{rMnS}}{R},$$

$$2,1 \cdot 10^{-4} \gg 1,2 \cdot 10^{-6}.$$

Oba założenia są spełnione, tzn. można było stosować wzór (13.23).

Wartość rozpuszczalności obliczona z uwzględnieniem hydrolizy jonów S^{2-} , $R \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ jest trzynastokrotnie większa od wartości obliczonej bez uwzględnienia hydrolizy ($R \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Przykład 3

Obliczyć wynikającą z wartości iloczynu rozpuszczalności węglanu baru rozpuszczalność $BaCO_3$ w wodzie z uwzględnieniem hydrolizy i bez uwzględnienia hydrolizy jonów CO_3^{2-} .

Rozwiązanie

Z tabeli: $pI_r = 8,69$; $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,32$.

a) Obliczenie rozpuszczalności bez uwzględnienia hydrolizy:

$$I_{rBaCO_3} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = R^2,$$

$$R = \sqrt{I_{rBaCO_3}} = \sqrt{10^{-8,69}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

b) Obliczenie rozpuszczalności z uwzględnieniem hydrolizy:

Analiza wartości I_r i K_{a2} nasuwa przypuszczenie, że stopień hydrolizy jonu CO_3^{2-} będzie mniejszy od 90%, lecz mimo to $[OH^-]_h \gg [OH^-]_{H_2O}$. Będzie to więc przypadek opisany wzorami (13.24)-(13.26).

Zatem:

$$[Ba^{2+}] = R \quad [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = R.$$

Oznaczając $[CO_3^{2-}] = x$ i zakładając $[HCO_3^-] = [OH^-]$, otrzymuje się równanie:

$$R = x + \sqrt{K_{hl} \cdot x},$$

$$x^2 - (2R + K_{hl}) \cdot x + R^2 = 0,$$

skąd:

$$x = [CO_3^{2-}] = \frac{2R + K_{hl} - \sqrt{4RK_{hl} + K_{hl}^2}}{2}.$$

Wstawiając to ostatnie wyrażenie do wzoru na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy się:

$$Ir = [Ba^{2+}] [CO_3^{2-}] = R \cdot \frac{2R + K_{hl} - \sqrt{4RK_{hl} + K_{hl}^2}}{2}.$$

Przekształcając tę zależność otrzymujemy się równanie czwartego stopnia ze względu na R:

$$R^4 - 2Ir \cdot R^2 - K_{hl} \cdot Ir \cdot R + Ir^2 = 0,$$

$$R^4 - 4,08 \cdot 10^{-9} \cdot R^2 - 4,26 \cdot 10^{-13} \cdot R + 4,16 \cdot 10^{-18} = 0$$

Rozwiązując je metodą prób i błędów lub wykorzystując komputer otrzymujemy się:

$$R = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3,$$

$$x = [CO_3^{2-}] = \frac{2,19 \cdot 10^{-5} + 2,09 \cdot 10^{-4} - \sqrt{4,91 \cdot 10^{-4} + (2,09 \cdot 10^{-4})^2}}{2},$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{3,91 \cdot 10^{-4} - 3,46 \cdot 10^{-4}}{2} = 2,2 \cdot 10^{-5},$$

$$[HCO_3^-] = R - [CO_3^{2-}] = 9,1 \cdot 10^{-5} - 2,2 \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[HCO_3^-] = [OH^-]_h = 6,9 \cdot 10^{-5} \gg [OH^-]_{H_2O} = \frac{K_w}{[OH^-]} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$\beta_1 = \frac{[HCO_3^-]}{R} = 76\% < 90\%.$$

Obliczona rozpuszczalność $BaCO_3$ po uwzględnieniu hydrolizy jonu CO_3^{2-} , jest 2 razy większa niż rozpuszczalność liczona na podstawie wzorów nie uwzględniających hydrolizy.

Przykład 4

Do buforu o stałym pch = 5,00, który zawiera poza składnikami buforu po 0,010 mola jonów Ca^{2+} , Si^{2+} i Ba^{2+} w 1,00 dm³ dodawano stały szczawian sodu $Na_2C_2O_4$ do momentu, kiedy analityczne stężenie jonów $C_2O_4^{2-}$ w roztworze nad osadem osiągnęło wartość 0,0025 mol/dm³. Jaki procent każdego z kationów nie został wytrącony?

R o z w i ą z a n i e

Z tabel: $pK_{CaC_2O_4} = 8,6$; $pK_{SiC_2O_4} = 7,3$; $pK_{BaC_2O_4} = 6,8$; $pK_{a1} = 1,25$;
 $pK_{a2} = 4,27$.

To, jaka ilość każdego z kationów pozostanie w roztworze zależy od stężenia wolnych jonów szczawianowych. Można się spodziewać, że pewna ilość wprowadzonych jonów $C_2O_4^{2-}$ utworzy jony $HC_2O_4^-$ lub cząsteczki $H_2C_2O_4$ i należy to uwzględnić w obliczeniach. W roztworze:

$$c_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Wykorzystując fakt, że znane jest pch roztworu można napisać:

$$c_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] + \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2[C_2O_4^{2-}]}{K_{a2} \cdot K_{a1}},$$

$$c_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}} \right].$$

Stąd:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{c_{C_2O_4^{2-}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}},$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{1 + \frac{1,00 \cdot 10^{-5}}{5,37 \cdot 10^{-5}} + \frac{(1,00 \cdot 10^{-5})^2}{5,62 \cdot 10^{-2}}} = 0,0021 \text{ mol/dm}^3.$$

Znając równowagowe stężenie jonów szczawianowych w roztworze można z iloczynów rozpuszczalności określić jakie są stężenia (równowagowe!) jonów Ca^{2+} , Si^{2+} i Ba^{2+} w roztworze i następnie obliczyć, jaki procent ilości każdego z kationów nie został wytrącony:

$$[Ca^{2+}] = \frac{I_r}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{10^{-8,6}}{2,1 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[S^{2-}] = \frac{I_r}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{10^{-7,3}}{2,1 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{I_r}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{10^{-6,8}}{2,1 \cdot 10^{-3}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$w_{Ca^{2+}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \cdot 100\% = 0,01\%,$$

$$w_{S^{2-}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \cdot 100\% = 0,2\%,$$

$$w_{Ba^{2+}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \cdot 100\% = 0,8\%.$$

Przykład 5

200 cm³ 0,050 M roztworu $TiNO_3$, w którym znajduje się również 0,080 mol CH_3COOH i 0,080 mol CH_3COONa , nasycono gazowym H_2S . Jakie będzie stężenie jonów Ti^+ w otrzymanym roztworze?

Rozwiązanie

Z tabeli dla 1 = 0, H_2S : $pK_{a1} = 6,98$; $pK_{a2} = 12,6$,
 Ti_2S : $pI_r = 20,3$, CH_3COOH : $pK_a = 4,76$.

W roztworze nasyconym H_2S prawdopodobnie wytrąci się Ti_2S , pH roztworu jest stałe dzięki buforowi octanowemu (zmiana stężenia jonów H^+ związana z ewentualnym wytrąceniem siarczku będzie niewielka). Ubytek jonów siarczkowych związany z wytrąceniem Ti_2S jest natychmiast uzupełniany, gdyż roztwór jest nasycony gazowym H_2S . Tak więc stałe stężenie jonów H^+ (które możemy obliczyć z buforu):

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+](c_s + [H^+])}{c - [H^+]} = \frac{[H^+] \cdot n_s}{n}$$

$$10^{-4,76} = \frac{[H^+] \cdot 0,080}{0,080} = [H^+]$$

reguluje w roztworze dysocjacje H_2S . Ponieważ roztwór jest nim nasycony ($c_{H_2S} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$) i jest kwaśny, możemy skorzystać z iloczynu jonowego H_2S . Obliczamy z niego stężenie równowagowe jonów S^{2-} :

$$I_{H_2S} = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot 0,10 = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}],$$

$$10^{-20,58} = (10^{-4,76})^2 \cdot [S^{2-}],$$

$$[S^{2-}] = 10^{-11,06} = 8,71 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Stężenie jonów Ti^+ pozostających w równowadze z jonami S^{2-} definiuje iloczyn rozpuszczalności Ti_2S :

$$I_{Ti_2S} = [Ti^+]^2 \cdot [S^{2-}],$$

Po podstawieniu:

$$10^{-20,3} = [Ti^+]^2 \cdot 10^{-11,06},$$

$$[Ti^+]^2 = 10^{-9,24},$$

otrzymujemy:

$$[Ti^+] = 10^{-4,62} \approx 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Jak widać z rozwiązań, początkowe stężenie jonów Ti^+ nie zostało wykorzystane w obliczeniach.

Uwaga:

Z różnicy stężeń Ti^+ można oszacować zmianę pH buforu, gdyż wytrącenie siarczku jest związane z zakwaszeniem roztworu:



Wytrącenie Ti_2S spowoduje wydzielenie 0,010 mola jonów H^+ , które, związane w buforze, spowodują zmianę jego pH o 0,11 (na $pH = 4,65$) i w efekcie końcowe stężenie Ti^+ będzie równe $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Obie odpowiedzi są poprawne ze względu na dokładność z jaką podano pK_{a2} i pI_r .

13.5. ZADANIA

1. Ile razy rozpuszczalność Ag_3PO_4 w wodzie obliczona z uwzględnieniem hydrolizy jonów fosforanowych jest większa od obliczonej bez uwzględnienia hydrolizy?
2. Sprawdź za pomocą obliczeń wpływ hydrolizy na rozpuszczalność AgSCN .
3. Jaka jest rozpuszczalność Ag_2CO_3 ? Uwzględnić tylko hydrolizę jonu CO_3^{2-} .
4. Dla jakiego pH rozpuszczalność CuCN będzie dziesięciokrotnie większa od wartości rozpuszczalności obliczonej z iloczynem rozpuszczalności bez uwzględniania hydrolizy?
5. Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$, jeżeli wiadomo, że rozpuszczalność tej soli w roztworze o $\text{pH} = 6,70$ wynosi $2,36 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$.
6. Jakie powinno być pH roztworu zawierającego osad Hg_2CO_3 , aby rozpuszczalność tej soli była równa $2,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$? W obliczeniach uwzględnić jedynie hydrolizę jonu CO_3^{2-} .
7. Jakie powinno być pH roztworu, aby rozpuszczalność ZnC_2O_4 była równa $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$? Rozważyć możliwość hydrolizy zarówno jonu Zn^{2+} , jak i jonu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
8. Jaka jest rozpuszczalność AlPO_4 w roztworze o stałym $\text{pH} = 7,30$?
9. W 500 cm^3 roztworu o stałym $\text{pH} = 6,90$ rozpuszcza się $1,91 \cdot 10^{-5}$ mola $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Znaleźć iloczyn rozpuszczalności tego związku.
10. Do $1,00 \text{ dm}^3$ $0,010 \text{ M}$ H_2S zakwaszonego kwasem solnym do $\text{pH} = 1,50$ dodawano kroplami roztwór zawierający jony Bi^{3+} . Przy jakim stężeniu Bi^{3+} zacznie wytrącać się osad Bi_2S_3 ?
11. Roztwór zawiera azotany ołowiu i kadmu o stężeniach równych odpowiednio $0,20$ i $0,020 \text{ mol/dm}^3$. W jakim zakresie pH jest możliwe całkowite oddzielenie ołowiu od kadmu, jeżeli czynnikiem strącającym jest gazowy H_2S ? Powstały nasycony roztwór H_2S ma stężenie $0,10 \text{ mol/dm}^3$.
12. Do roztworu o stałym $\text{pH} = 8,0$, w którym znajduje się $0,010$ mola jonów $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i $0,010$ mola jonów CO_3^{2-} w $1,0 \text{ dm}^3$ dodawano kroplami stężony roztwór SnCl_2 . Która z soli wytrąci się pierwsza?

13. Do $0,020 \text{ M}$ K_2CO_3 dodawano kroplami stężony roztwór CaCl_2 . Przy jakim stężeniu jonu Ca^{2+} zacznie wytrącać się osad CaCO_3 ? Uwzględnić hydrolizę jonu CO_3^{2-} .
14. Czy wytrąci się osad BaCO_3 , jeżeli do nasyconego roztworu BaSO_4 doda się tyle samego Na_2CO_3 , że jego stężenie analityczne w roztworze osiągnie wartość $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$? Uwzględnić hydrolizę jonu CO_3^{2-} .
15. Do roztworu buforowego o $\text{pH} = 2,00$, zawierającego ponadto jony Ba^{2+} o stężeniu $0,010 \text{ mol/dm}^3$, dodawano stały szczawian sodu. Po wytrąceniu pewnej części baru analityczne stężenie jonów szczawianowych w roztworze wynosi $0,050 \text{ mol/dm}^3$. Jaki procent jonów Ba^{2+} pozostał w roztworze?
16. Jaki procent jonów Fe^{2+} wytrąci się z roztworu zawierającego $0,127 \text{ g FeCl}_2$ w 100 cm^3 pod działaniem gazowego siarkowodoru, jeżeli wiadomo, że w tym roztworze znajduje się ponadto $0,050$ mola CH_3COOH i $0,040$ mola CH_3COONa ? W powstałym nasyconym roztworze siarkowodoru analityczne stężenie H_2S jest równe $0,10 \text{ mol/dm}^3$.
17. Jakie powinno być pH roztworu, aby rozpuszczalność $\alpha\text{-ZnS}$ wynosiła $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$? Uwzględnić tylko hydrolizę jonów S^{2-} .
18. Jakie powinno być pH roztworu, aby w 100 cm^3 tego roztworu rozpuściło się $0,200 \text{ g CaC}_2\text{O}_4$?
19. Jaki procent manganu wytrąci się z roztworu zawierającego $7,5 \text{ g MnSO}_4$, $0,0090$ mola CH_3COOH i $0,090$ mola CH_3COONa w 100 cm^3 wskutek działania gazowego H_2S ? Powstałe nasycony roztwór H_2S o $c = 0,10 \text{ mol/dm}^3$.
20. Obliczyć masę Ag_2S rozpuszczonego w 500 cm^3 roztworu o stałym $\text{pH} = 1,0$.
21. Do 25 cm^3 $0,020 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dodano 30 cm^3 roztworu zawierającego $0,010$ mola jonów Ca^{2+} . Następnie dodawano kwas solny do momentu rozpuszczenia się osadu. Objętość końcowa roztworu wyniosła 100 cm^3 . Obliczyć stężenie jonów H^+ w tym roztworze.
22. Obliczyć rozpuszczalność CaC_2O_4 w roztworze o stałym $\text{pH} = 3,0$.
23. Jaka jest rozpuszczalność CdS w roztworze o stałym $\text{pH} = 3,50$?
24. Jaka objętość $0,25 \text{ M}$ H_2SO_4 należy dodać do 250 cm^3 wody, aby w otrzymanym roztworze rozpuściło się $1,0 \cdot 10^{-3}$ mola FeS ?

25. Jakie jest pH nasyconego roztworu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

26. Jakie jest pH nasyconego roztworu CaCO_3 ?

27. Obliczyć masę wolnych jonów Ni^{2+} , które znajdują się w $1,0 \text{ dm}^3$ nasyconego roztworu siarkowodoru, w którym stężenie analityczne H_2S wynosi $0,10 \text{ mol/dm}^3$.

28. Obliczyć masę jonów Ti^{4+} pozostałych po wytrąceniu Ti_2S z 500 cm^3 $1,0 \text{ M TiNO}_3$ w wyniku przepuszczania gazowego H_2S przez roztwór. Roztwór posiada stałe $\text{pH} = 6,90$, a stężenie analityczne H_2S w nasyconym roztworze siarkowodoru wynosi $0,10 \text{ mol/dm}^3$.

29. Czy można użyć wody destylowanej do przemycia $0,330 \text{ g FeS}$, jeżeli przemycza się osad trzykrotnie porcjami po 150 cm^3 , a straty nie powinny być większe niż $0,010 \%$ masy FeS ? Uwzględnić wpływ hydrolizy jonu S^{2-} .

30. Osad Ag_3AsO_4 znajduje się w równowadze z roztworem arsenianu sodu o analitycznym stężeniu $0,0010 \text{ mol/dm}^3$. Obliczyć stężenie jonów Ag^+ w tym roztworze, uwzględniając hydrolizę jonu AsO_4^{3-} .

31. Obliczyć rozpuszczalność BaCO_3 w $0,010 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$, uwzględniając hydrolizę jonu CO_3^{2-} .

32. Obliczyć rozpuszczalność HgS (odmiany czarnej) w wodzie pomijając i uwzględniając hydrolizę jonów siarczkowych. Czy zmieni się pH roztworu?

33. W jakich granicach musi być utrzymywane pH roztworu $0,10 \text{ M}$ względem Pb^{2+} i $0,010 \text{ M}$ względem Ni^{2+} , aby można było, nasycając go gazowym H_2S , całkowicie rozdzielić obów od niklu? (Nikiel wytrąca się jako $\alpha\text{-NiS}$).

R o z d z i a ł 14

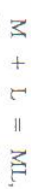
RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH KOMPLEKSÓW

Uwaga : W rozdziale tym, dla uproszczenia zapisu, zrezygnowano z oznaczania ładunków kompleksów, ligandów i jonów metali

W roztworach wodnych, a także w roztworach w innych ciekłych rozpuszczalnikach, oprócz prostych cząsteczek czy jonów istnieją również cząsteczki lub jony o bardziej skomplikowanej budowie, tworzone dzięki przyłączeniu przez jony metalu (M) cząsteczek lub jonów ujemnych zwanych ligandami (L). Noszą one nazwę cząsteczek (ML_n) lub jonów (ML_n^{\pm}) kompleksowych, które w tym skrypcie będą krótko nazywane kompleksami.

Oprócz kompleksów jednordzeniowych, zawierających jeden jon metalu w jonie kompleksowym, mogą tworzyć się kompleksy dwu- ($\text{M}_2\text{L}_n^{\pm}$) i więcej rdzeniowe. Przedstawione poniżej rozważania odnoszą się tylko do kompleksów jednordzeniowych.

Tworzenie się i obecność kompleksów w roztworze wpływa bardzo silnie na różne równowagi jonowe. Kompleksy o coraz wyższym n powstają stopniowo:



Równowagi między różnymi kompleksami, ligandami i jonami metalu tworzącymi te kompleksy można przedstawić za pomocą odpowiednich stałych równowagi tych reakcji, zwanych stałymi następczymi (kolejnymi) tworzenia i oznaczonych jako K_n :

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]}, \quad (14.1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}] \cdot [\text{L}]}, \quad (14.2)$$

$$K_k = \frac{[\text{ML}_k]}{[\text{ML}_{k-1}] \cdot [\text{L}]}, \quad (14.3)$$

gdzie: $[\text{ML}_n]$, $[\text{M}]$ i $[\text{L}]$ są odpowiednio stężeniami molowymi danego kompleksu, jonu metalu i ligandu.

14.1. OBLICZENIA STĘŻEŃ JONÓW I CZĄSTECZEK W ROZTWORACH KOMPLEKSÓW

Znajomość wartości liczbowych K_n pozwala określić, jak trwały jest dany kompleks ML_n , czyli jak łatwo on się tworzy i rozpada. W praktyce nie podaje się stałych K_n , lecz stałe β_n , zwane *stałymi ogólnymi (kumulatywnymi) trwałości kompleksów*.

Związek między stałymi β_n i K_n określa wzór:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (14.4)$$

Można je wyrazić także za pomocą stężeń równowagowych kompleksu, jonu metalu i ligandu:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (14.5)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad (14.6)$$

$$\beta_k = \frac{[ML_k]}{[M] \cdot [L]^k} \quad (14.7)$$

Wartości liczbowe β_n pozwalają określić, który z kompleksów jest najtrwalszy w przypadku, gdy stężenie ligandu jest dostatecznie duże.

W rozтворach kompleksów interesuje nas często, jaka część wprowadzonych jonów metalu występuje w postaci danego kompleksu. Wykłość tę określa ułamek molowy danej formy kompleksu x_{an} :

$$x_{an} = \frac{[ML_n]}{C_M} \quad (14.8)$$

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_k] \quad (14.9)$$

gdzie C_M - analityczne stężenie jonu metalu.

Oczywiście:

$$\sum_{n=0}^k x_{an} = 1 \quad (14.10)$$

Ułamek molowy x_{a0} określa zawartość wolnego jonu metalu w roztworze:

$$x_{a0} = \frac{[M]}{C_M} \quad (14.11)$$

Znajomość x_{an} i C_M pozwala, korzystając z wzoru (14.8), łatwo określić stężenie danej formy kompleksu czy jonu metalu.

Ułamki molowe x_{an} można określić na podstawie innej relacji, wykorzystując wzory (14.9) i (14.5) - (14.7), a mianowicie:

$$x_{an} = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_k]} \quad (14.12)$$

Przekształcenie wzorów (14.5) - (14.7) daje:

$$[ML_n] = \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n \quad (14.13)$$

Wstawiając to wyrażenie do wzoru (14.12), otrzymujemy się:

$$x_{an} = \frac{\beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n}{[M] + \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] + \dots + \beta_k \cdot [M] \cdot [L]^k} = \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \dots + \beta_k \cdot [L]^k} \quad (14.14)$$

natomiast:

$$x_{a0} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_k \cdot [L]^k} \quad (14.15)$$

Wzory (14.4) i (14.5) pozwalają znaleźć ułamki molowe różnych kompleksów i wolnego jonu metalu, jeżeli znane jest stężenie wolnego, nie związanego ligandu $[L]$ i stałe ogólne trwałości kompleksów β_n .

Ligandami mogą być zarówno cząsteczki, jak i jony, np. NH_3 , CN^- , $C_2O_4^{2-}$, Cl^- . Bardzo często są to jony lub cząsteczki słabych kwasów lub zasad, co powoduje, że ich stężenie w roztworze zależy od pH roztworu. Jeżeli jon lub cząsteczka ligandu przyłącza jon wodorowy, to proces taki nazywa się *protonowaniem ligandu*, a powstała cząsteczka nosi nazwę *protonowanego ligandu*. Powoduje to w konsekwencji zmniejszanie się stężenia wolnego ligandu w roztworze, a tym samym wpływa na obniżenie zawartości kompleksów w roztworze.

Zjawisko to należy uwzględnić w obliczeniach i dlatego wprowadza się do wzorów analityczne stężenie ligandu:

$$C_L = [LH] + [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + k[ML_k] \quad (14.16)$$

oraz stężenie ligandu nie związanego w kompleksach:

$$C'_L = [LH] + [L] = C_L - \sum_{n=1}^k n[ML_n] \quad (14.17)$$

Równowagę między stężeniem protonowanego ligandu $[LH]$ i wolnego ligandu $[L]$ określa stała dysocjacji kwasowej lub zasadowej. Można łatwo wykazać, że w przypadku słabego kwasu:

$$[L] = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \cdot c_L' \quad (14.18)$$

a dla słabej zasady:

$$[L] = \frac{K_w}{K_b + [H^+]} \cdot c_L' \quad (14.19)$$

Spotykane są tu trzy przypadki:

1. W roztworze znajduje się bufor, co powoduje stałość pH.
2. Ligand ulega hydrolizie, np. ligandy typu CN^- , $C_2O_4^{2-}$.
3. Ligand o właściwościach zasadowych ulega protonowaniu, np.



Obliczenie $[L]$ w pierwszym przypadku nie jest trudne, bo znane jest lub łatwe do obliczenia stężenie jonów wodorowych w roztworze. W drugim i trzecim przypadku należy wcześniej określić, jakie jest pH roztworu i korzystając z wzorów (14.18) i (14.19) obliczyć stężenie wolnego ligandu $[L]$. Można też bezpośrednio korzystać z wzorów na K_a lub K_b .

Ogólnie można stwierdzić, że obliczenia są dość żmudne, a uzyskane wyniki nie zawsze dostatecznie dokładne. Wynika to z faktu, że znane wartości liczbowe stałych β_n odnoszą się najczęściej do roztworów o sile jonowej równej zeru (stałe aktywnościowe), w przytoczonych zaś w tym skrypcie zadaniach roztwory mają siłę jonową różną od zera. Wobec braku wartości stałych β_n dla sił jonowych różnych od zera, w obliczeniach z konieczności trzeba posługiwać się stałymi β_n podanymi w tabeli. Jeśli do rozwiązania zadania potrzeba innych stałych (K_a , K_b , ...), to należy użyć stałych dla siły jonowej równej zeru. Aby dodatkowo nie komplikować rozwiązywania zadań obliczaniem współczynników aktywności należy wszystkie używane stałe traktować jako stałe stężeniowe.

14.2. PRZYKŁADY

Przykład 1

Rozpuszczono 5,00 g $K_3[AlF_6]$ w wodzie, uzyskując 200 cm³ roztworu tej soli. Jakie jest stężenie jonów K^+ , Al^{3+} i F^- w tym roztworze?

Rozwiązanie

W tabeli na końcu skryptu znajdują się stałe trwałości β_n dla kompleksów glinu z fluorem. Kwas fluorowodorowy traktuje się jako kwas silny.

$$\log \beta_1 = 6,13; \quad \log \beta_2 = 11,15; \quad \log \beta_3 = 15,00; \\ \log \beta_4 = 17,74; \quad \log \beta_5 = 19,37; \quad \log \beta_6 = 19,84.$$

$K_3[AlF_6]$ w roztworze wodnym ulega całkowitemu rozpadowi na jony w myśli reakcji:



a powstały jon AlF_6^{3-} ulega dalszemu rozpadowi:



Stężenie jonów K^+ , jak to wynika z pierwszej reakcji, wynosi:

$$[K^+] = 3 \cdot c_s.$$

$$c_s = \frac{m_s}{M_{K_3AlF_6} \cdot V} = \frac{5,00}{258,3 \cdot 0,200} = 9,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

Stąd:

$$[K^+] = 3 \cdot 9,68 \cdot 10^{-2} = 0,290 \text{ mol/dm}^3.$$

Aby znaleźć stężenie jonów F^- , trzeba wziąć pod uwagę dwie następne reakcje, ponieważ stała K_6 jest niewielka, co oznacza, że następuje silny rozpad AlF_6^{3-} i dalej w konsekwencji rozpad AlF_5^{2-} .

$$K_6 = \frac{[AlF_6^{3-}]}{[AlF_5^{2-}] \cdot [F^-]}, \quad K_5 = \frac{[AlF_5^{2-}]}{[AlF_4^-] \cdot [F^-]}.$$

Oznaczając:

$$[AlF_6^{3-}] = c_s - x, \quad [F^-] = x + y,$$

$$[AlF_5^{2-}] = x - y, \quad [AlF_4^-] = y,$$

można zapisać:

$$K_6 = \frac{\beta_6}{\beta_5} = \frac{c_s - x}{(x - y) \cdot (x + y)}, \quad K_5 = \frac{\beta_5}{\beta_4} = \frac{x - y}{y \cdot (x + y)}$$

Z równania na K_5 znajduje się:

$$x = \frac{K_3 y^2 + y}{1 - K_3 y}$$

i po wstawieniu do równania na K_6 i jego przekształceniu otrzymuje się :

$$(4K_5 K_6 - K_3^2) y^3 - K_3^2 c_s y^2 + (1 + 2K_3 c_s) y - c_s = 0.$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$K_6 = 2,95, \quad K_5 = 42,7, \quad c_s = 9,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

i zmianie znaku otrzymuje się:

$$1,32 \cdot 10^3 y^3 + 1,76 \cdot 10^2 y^2 - 9,27 y + 9,68 \cdot 10^{-2} = 0$$

a z pomocą komputera lub metodą prób i błędów znajduje się, że $y = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Następnie ze wzoru na K_5 oblicza się $x = 8,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Wynika stąd, że $[F^-] = x + y = 1,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$. Znając stężenie jonów F^- można teraz obliczyć stężenie jonów Al^{3+} ze wzoru:

$$\beta_6 = \frac{[AlF_6^3]}{[Al^{3+}] \cdot [F^-]^6},$$

$$[Al^{3+}] = \frac{[AlF_6^3]}{\beta_6 \cdot [F^-]^6} = \frac{c_s - x}{\beta_6 (\alpha + y)^6},$$

$$[Al^{3+}] = \frac{1,19 \cdot 10^{-2}}{10^{19,84} \cdot (1,01 \cdot 10^{-1})^6} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[F^-] = 0,10 \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad [K^+] = 0,290 \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Przykład 2

Obliczyć masę $SnCl_2$ rozpuszczonego w $1,00 \text{ dm}^3$ $1,0 \text{ M NaCl}$, jeżeli wiadomo, że stężenie wolnych jonów cyny Sn^{2+} wynosi $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie

Z tabel:	$\log \beta_1 = 1,51;$	$\log \beta_2 = 2,24;$
	$\log \beta_3 = 2,03;$	$\log \beta_4 = 1,48.$

Ponieważ wartości stałych β_n są równe około 10^2 , ze wzorów (14.5) - (14.7) dla $[L] \approx 1$ wiadać, że stężenie wolnego jonu metalu ($Sn^{2+} = 10^{-5}$) i stężenia kompleksów będą różniły się

zaledwie o 2-3 rzędy, co oznacza, że stężenie analityczne jonu metalu $c_M \approx (10^2 + 10^3) [Sn^{2+}]$. Taka mała wartość $c_M \approx 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ nie spowoduje istotnych zmian w stężeniu jonów Cl^- . Można więc założyć, że $c_L = [L] = c_{NaCl} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$.

Znając wartość $[L] = [Cl^-]$ oraz $[M] = [Sn^{2+}]$, można ze wzoru (14.15) obliczyć $x_{\alpha 0}$, a następnie c_M i stąd masę rozpuszczonego $SnCl_2$.

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{1 + 10^{1,51} + 10^{2,24} + 10^{2,03} + 10^{1,48}},$$

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{344,5} = 0,00290.$$

Znając $x_{\alpha 0}$ oblicza się c_M :

$$c_M = \frac{[Sn^{2+}]}{x_{\alpha 0}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{0,00290} = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Widać stąd, że nawet gdyby utworzył się tylko $SnCl_2^+$, to zostałoby zużyte około 1% ligandu. Poprzednie założenie było więc słuszne.

Masę $SnCl_2$ oblicza się z relacji:

$$m_{SnCl_2} = c_M \cdot V \cdot M_{SnCl_2} = 3,45 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 \cdot 189,6 = 0,65 \text{ g}.$$

Przykład 3

Obliczyć stężenie molowe następujących jonów: Ni^{2+} , $Ni(NH_3)_2^{2+}$, $Ni(NH_3)_2^{2+}$ w roztworze, w którym stężenie analityczne jonu metalu $c_M = 0,0010 \text{ mol/dm}^3$, a stężenie analityczne ligandu (NH_3) , $c_L = 1,00 \text{ mol/dm}^3$.

Rozwór ma stałe $pH = 8,00$.

Rozwiązanie

Z tabel:	$\log \beta_1 = 2,67;$	$\log \beta_2 = 4,79;$
	$\log \beta_3 = 6,40;$	$\log \beta_4 = 7,47;$
	$\log \beta_5 = 8,10;$	$\log \beta_6 = 8,01;$
	$pK_b = 4,75;$	$pK_w = 14,00.$

W celu obliczenia stężenia jonów Ni^{2+} , $Ni(NH_3)_2^{2+}$ i $Ni(NH_3)_2^{2+}$ należy obliczyć $x_{\alpha 0}$, $x_{\alpha 1}$ oraz $x_{\alpha 2}$ i posłużyć się zależnościami (14.8).

Aby obliczyć ułamki molowe $x_{\alpha n}$ wystarczy znać $[L]$ i wszystkie β_n . Jednak trzeba pamiętać, że ligand (amoniak) jest słabą zasadą i łatwo może ulec protonowaniu. Należy poza tym uwzględnić ubytek ligandu w wyniku tworzenia kompleksów. Porównanie c_L i c_M sugeruje, że ilość związanego w kompleksach ligandu $\Sigma(n \cdot [ML_n])$ jest mniejsza niż 1% c_L . Można więc zaniedbać ubytek ligandu powstały przez wiązanie w kompleksach i założyć, że $c_L = c_L^f$.

Stężenie wolnego ligandu L , oblicza się ze wzoru (14,19):

$$[L] = \frac{K_w}{K_w + K_b[H^+]} \cdot c_L' = \frac{10^{-14,00}}{10^{-14,00} + 10^{-4,75} \cdot 10^{-8,00}} \cdot 1,00 = 5,32 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Następnie oblicza się $x_{\alpha 0}$ ze wzoru (14,15):

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{1 + 10^{2,67-1,27} + 10^{4,79-2,54} + \dots + 10^{8,01-7,62}},$$

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{1 + 10^{1,40} + 192,25 + 10^{2,59} + 10^{3,39} + 10^{1,75} + 10^{0,39}},$$

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{898,3} = 0,0011.$$

Podobnie oblicza się $x_{\alpha 1}$ i $x_{\alpha 2}$:

$$x_{\alpha 1} = \frac{25,1}{898,3} = 0,028; \quad x_{\alpha 2} = \frac{178}{898,3} = 0,20.$$

Szukane stężenia są równe $c_M \cdot x_{\alpha n}$:

$$[Ni^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}, \quad [Ni(NH_3)_2^{2+}] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)},$$

$$[Ni(NH_3)_2^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Przykład 4

Obliczyć p_{Cd} roztworu, w którym analityczne stężenie $K_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ jest równe $0,100 \text{ mol/dm}^3$, $I = 2A$.

Rozwiązanie

Z tabel: $\log \beta_1 = 5,18; \quad \log \beta_2 = 9,60;$
 $\log \beta_3 = 13,92; \quad \log \beta_4 = 17,11;$
 $pK_b = 8,52; \quad pK_w = 13,97.$

Z porównania wartości β_n można sądzić, że należy brać pod uwagę tylko pierwszy stopień rozpadu $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, a dalsze stopnie można pominąć. Pojawiające się w wyniku rozpadu jony CN^- będą ulegały hydrolizie. Równowagi jonowe w roztworze określają: stała tworzenia kompleksu K_4 i stała hydrolizy K_h .

$$K_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]},$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}.$$

Oznaczając:

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = c - y, \quad [\text{CN}^-] = y - x,$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_3^-] = y, \quad [\text{HCN}] = x.$$

oraz zakładając, że hydroliza jonu CN^- jest na tyle silna, że wartość stężenia jonów OH^- w roztworze zależy tylko od hydrolizy, tzn. $[\text{HCN}] = [\text{OH}]$, można po podstawieniu obliczyć wartość $[\text{OH}]$, a zatem i p_{Cd} roztworu:

$$K_4 = \frac{c - y}{y(y - x)},$$

$$K_h = \frac{x^2}{y - x}.$$

Ze wzoru na K_h można znaleźć:

$$y = \frac{x^2}{K_h} + x,$$

a po podstawieniu tego wyrażenia do wzoru na K_4 i przekształceniu otrzymuje się następujące równanie:

$$K_4 \cdot \frac{x^4}{K_h^2} + K_4 \cdot \frac{x^3}{K_h} + \frac{x^2}{K_h} + x - c = 0.$$

Podstawiając:

$$K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_3} = 10^{3,19} \quad i \quad K_h = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-3,45}$$

do powyższego równania, otrzymuje się:

$$10^{14,09} \cdot x^4 + 10^{8,64} \cdot x^3 + 10^{5,45} \cdot x^2 + x - 0,100 = 0.$$

Rozwiązując to równanie otrzymuje się:

$$x = [OH^-] = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3;$$

$$pCOH = 3,78, \quad a \quad pCH = 10,19,$$

Założenie było poprawne, ponieważ: $[OH]_h > [OH]_{H_2O} = [H^+] \approx 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$.

Przykład 5

Zmieszano równe objętości 0,040 M $Cd(NO_3)_2$ i 1,0 M KCN. Obliczyć stężenie jonów Cd^{2+} w otrzymanym roztworze. Do jakiego pH należy doprowadzić ten roztwór, aby stężenie wolnych jonów Cd^{2+} wzrosło stukrotnie? $I = 2A$.

Rozwiązanie

Z tabel: $\log \beta_1 = 5,18; \quad \log \beta_2 = 9,60;$
 $\log \beta_3 = 13,92; \quad \log \beta_4 = 17,11;$
 $pK_b = 8,52; \quad pK_w = 13,97.$

Roztwór po zmieszaniu:

Aby określić stężenie wolnych jonów Cd^{2+} , należy obliczyć $x_{\alpha 0}$. Ponieważ siła trwałości β_4 ma wartość największą i znacznie różni się od wartości β_3 oraz $c_L = 0,50 \text{ mol/dm}^3$, można założyć, że najtrwałszym kompleksem będzie $Cd(CN)_4^{2-}$. To założenie (1) pozwala określić ubytek ligandu, powstały na skutek tworzenia się kompleksów. Znając wartość $c_L' = c_L \cdot \Sigma(n \cdot [ML_n])$, można obliczyć $[L]$, a stąd już $x_{\alpha 0}$.

Jeśli najtrwałszym kompleksem jest $Cd(CN)_4^{2-}$, a stężenie analityczne jonu metalu jest równe $0,020 \text{ mol/dm}^3$, ubytek ligandu wynosi:

$$4 \cdot 0,020 = 0,080 \text{ mol/dm}^3.$$

Wynika stąd, że $c_L' = 0,50 - 0,08 = 0,42 \text{ mol/dm}^3$.

Jony CN^- ulegają hydrolizie, należy więc sprawdzić czy ten proces nie wpłynie na zmniejszenie stężenia jonów CN^- .

$$[CN^-] = [L] = c_L' \cdot (1 - \beta).$$

Zakładając (2), że $\beta < 10^{-2}$ i $c_L' \cdot \beta > 10^{-6}$, wartość stopnia hydrolizy (β), można obliczyć ze wzoru najbardziej uproszczonego:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{c_L'}} = \sqrt{\frac{10^{-5,45}}{0,42}} = \sqrt{10^{-5,07}} = 10^{-2,54} = 2,88 \cdot 10^{-3}.$$

Dla takiego stopnia hydrolizy założenia (2) są poprawne, a wartość $[L] = c_L' = 0,42 \text{ mol/dm}^3$.

Można teraz obliczyć $x_{\alpha 0}$ i $x_{\alpha 4}$ ze wzorów (14.15) i (14.14):

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{1 + 10^{5,18-0,38} + 10^{9,60-0,76} + \dots + 10^{17,11-1,52}} =$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{4,80} + 10^{8,84} + 10^{12,78} + 10^{15,59}} =$$

$$= 10^{-15,59} = 2,6 \cdot 10^{-16},$$

$$x_{\alpha 4} = \frac{10^{15,59}}{1 + 10^{4,80} + 10^{8,84} + 10^{12,78} + 10^{15,59}} = 1,0.$$

Wartość $x_{\alpha 4}$ potwierdza poprawność założenia (1).

Stężenie jonów Cd^{2+} w roztworze wynosi:

$$[Cd^{2+}] = x_{\alpha 0} \cdot c_M = 2,6 \cdot 10^{-16} \cdot 0,020 = 5,2 \cdot 10^{-18} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Roztwór po zmianie pH:

W tym roztworze stężenie jonów Cd^{2+} ma wzrosnąć stukrotnie, a więc $x_{\alpha 0}$ musi wynosić $2,6 \cdot 10^{-14}$. Stosując ponownie wzór (14.15), oblicza się, jakie będzie dla takiego $x_{\alpha 0}$ stężenie wolnego ligandu, $[L]$. Powinno ono znaleźć, bo tylko wtedy możliwy jest wzrost stężenia wolnych jonów metalu. Aby stężenie ligandu zmalało, należy ustalić takie pH roztworu, które spowoduje silniejszą hydrolizę jonu CN^- .

Oznaczając stężenie ligandu $[L] = z$, można napisać:

$$x_{\alpha 0} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot z + \beta_2 \cdot z^2 + \beta_3 \cdot z^3 + \beta_4 \cdot z^4}.$$

Po wstawieniu danych liczbowych i przekształceniu otrzymuje się równanie:

$$10^{3,52} \cdot z^4 + 10^{0,33} \cdot z^3 + 10^{3,99} \cdot z^2 + 10^{8,41} \cdot z - 1 = 0.$$

Jego rozwiązanie metodą prób i błędów lub z pomocą komputera daje:

$$z = [CN^-] = [L] = 1,32 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/dm}^3\text{)}.$$

Dla $z = 0,13$ największą wartość ma nadal pierwszy człon równania, mianowicie $10^{3,52} \cdot z^4 = 0,975$, tzn. nadal najtrwałszym kompleksem jest $Cd(CN)_4^{2-}$. Ponieważ regulacja pH prowadzona przez dodanie stężonego kwasu nie zmieni objętości roztworu, stężenie $c_L' = 0,42 \text{ mol/dm}^3$. Jednak na skutek wzrostu stopnia hydrolizy wartość $[L] < c_L'$.

Stosując wzór (14.18) można obliczyć stężenie jonów wodorowych dla tego roztworu:

$$[L] = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \cdot c_L', \quad [H^+] = K_a \cdot \left[\frac{c_L'}{[L]} - 1 \right],$$

$$[H^+] = 10^{-8.52} \cdot \left[\frac{0.42}{0.13} - 1 \right] = 6.74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3, \quad pCH = 8.17.$$

14.3. ZADANIA

1. Jak zmieni się stężenie jonów Ag^+ w 0,0010 M $AgNO_3$, jeżeli do 500 cm^3 tego roztworu doda się 50 cm^3 1,00 M KSCN?
2. Jakie jest stężenie jonów F^- w roztworze $Na_3[AlF_6]$, jeżeli wiadomo, że rozpuszczono 4,2 g $Na_2[AlF_6]$, uzyskując 100,0 cm^3 roztworu?
3. Obliczyć, do jakiej wartości musi wzrosnąć stężenie wolnych jonów Br^- , aby w 1,0 dm^3 roztworu zawierającego 0,100 mola wolnych jonów Br^- i 0,100 mola bizmutu w różnych formach od Bi^{3+} do $BiBr_6^{3-}$ stężenie jonów $BiBr_6^{3-}$ wzrosło o 25 %.
4. Do 1,0 dm^3 0,10 M $Na_2C_2O_4$ dodano 0,15 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Znaleźć stężenie wolnych jonów miedzi Cu^{2+} w tym roztworze.
5. Obliczyć stężenie jonów Fe^{2+} w 0,0010 M roztworze $K_4[Fe(CN)_6]$.
6. Obliczyć stężenia jonów: Co^{2+} , $Co(NH_3)_2^{2+}$, $Co(NH_3)_3^{2+}$, $Co(NH_3)_4^{2+}$, $Co(NH_3)_5^{2+}$ i $Co(NH_3)_6^{2+}$ w roztworze, w którym stężenie analityczne metalu wynosi $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a $c_L = 1,00 \text{ mol/dm}^3$.
7. Obliczyć stężenie jonów Co^{2+} w roztworze zawierającym szczawian sodu, jeżeli stężenie wolnego ligandu wynosi 2,0 mol/dm^3 , a $c_M = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.
8. Obliczyć, jak będzie zmieniać się stężenie jonu Ag^+ , jeżeli do 100 cm^3 0,10 M $AgNO_3$ doda się kolejno: 0,15 mola KSCN i 0,10 mola NaSCN.
9. Zmieszano 1,00 objętości 0,10 M $Cd(NO_3)_2$ i 3,00 objętości 0,129 M KI. Jakie są stężenia Cd^{2+} , CdI^+ , CdI_2 i CdI_3^- w otrzymanym roztworze, jeżeli wiadomo, że $X_{Cd} = 0,10$?
10. Obliczyć stężenia jonów Fe^{3+} , $C_2O_4^{2-}$ i $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ w 0,10 M $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$. Zaniedbać hydrolizę jonów szczawianowych.
11. Zmieszano równe objętości 0,040 M $FeCl_3$ i 1,0 M KSCN. Obliczyć stężenie wolnych jonów Fe^{3+} i stężenie $Fe(SCN)_3$ w tym roztworze.

228

12. Jakie są stężenia molowe Hg_2^{2+} , K^+ , Hg_4^{2+} i I^- w 1,0-procentowym roztworze $K_2[HgI_4]$?
13. Znaleźć stężenia jonów K^+ , Ag^+ i Br^- w 0,100 M $K_3[AgBr_4]$.
14. Jakie było stężenie roztworu amoniaku, jeżeli po dodaniu 100 cm^3 roztworu amoniaku do 100 cm^3 roztworu $CuSO_4$ o $c = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ stężenie wolnych jonów miedzi w otrzymanym roztworze wynosi $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$?
15. Do 0,0010 M $Na[Ag(CN)_2]$ dodawano stałego NaCN. Jakie powinno być stężenie cyjanku sodu w tym roztworze, aby stężenie jonów Ag^+ było mniejsze niż $1,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol/dm}^3$?
16. Obliczyć masę stałego cyjanku potasu, który dodano do 0,0010 M $Hg(NO_3)_2$, jeżeli stężenie wolnych jonów trójci Hg_2^{2+} zmieniło się 10^3 razy.
17. Jakie powinno być analityczne stężenie roztworu amoniaku, aby po zmieszaniu 100 cm^3 tego roztworu z 100 cm^3 0,010 M $AgNO_3$ stężenie wolnych jonów srebra nie przekraczało $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$?
18. Obliczyć stężenie wolnych jonów Zn^{2+} w roztworze, którego 1,00 dm^3 zawiera 0,020 mola $ZnCl_2$ i 2,0 mole NH_3 .
19. W 1,00 dm^3 roztworu buforowego ($NH_4OH + NH_4Cl$) o $pCH = 10,50$ znajduje się w różnych formach 0,50 mola ligandu. W roztworze tym rozpuszczono 130 mg $CoCl_2$. Znaleźć ułamki molowe powstałych jonów kompleksowych.
20. Zmieszano ze sobą równe objętości 0,20 M NH_4OH i 0,010 M $CoCl_2$. Jakie jest stężenie jonów NH_4^+ w tym roztworze?
21. W 0,10 M HBr rozpuszczono tyle $Bi(NO_3)_3$, że stężenie analityczne jonów Bi^{3+} $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. O ile procent należy zwiększyć stężenie molowe HBr, aby stężenie wolnych jonów Bi^{3+} zmniejszyło się pięciokrotnie?
22. Obliczyć, jakie będzie stężenie wolnych jonów Cd^{2+} w roztworze o stężeniu analitycznym jonów Cd^{2+} $c_M = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i stężeniu analitycznym jonów $C_2O_4^{2-}$ $c_L = 0,020 \text{ mol/dm}^3$, jeżeli pCH roztworu wynosi kolejno: 8,0; 4,0; 2,0.
23. Jaki jest stosunek stężeń wolnych jonów Ni^{2+} i Co^{2+} w roztworach hydroksokompleksów o jednakowych stężeniach analitycznych jonów metalu $c_M = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, jeżeli pOH obu roztworów jest równe 3,00?

229

24. Obliczyć masę stałego KOCN, który należy dodać do 10 cm³ 0,050 M CoCl₂, aby stężenie jonu kompleksowego Co(OCN)₂⁻ wynosiło 0,025 mol/dm³.

25. Jaka objętość 0,10 M kwasu solnego należy dodać do 100 cm³ 0,010 M SnCl₂, aby stężenie wolnych jonów Sn²⁺ znalazło dziesięciokrotnie ?

26. Jakie powinno być pH roztworu, w którym analityczne stężenie Mn²⁺ wynosi 0,500 mol/dm³, a analityczne stężenie ligandu C_L = 1,00 mol/dm³, aby co najmniej 50 % jonów manganu znajdowało się w postaci Mn(C₂O₄)₂⁻ ?

27. Do 1,0 dm³ 0,50 M Na₂SO₃ dodano 0,010 mola jonów Ag⁺ w postaci azotanu srebra. Jakie jest pH tego roztworu ?

28. Jakie jest pH 1,00 M [Ag(NH₃)₂]Cl ?

29. Roztwór zawierający 0,0010 mola CuSO₄ i 0,20 mola KOCN w 1,00 dm³ doprowadzono dodatkami kwasu siarkowego kolejno do pH równego 5,00 i 3,00. Obliczyć w każdym przypadku stężenie wolnych jonów miedzi Cu²⁺ w roztworze, pomijając zmianę objętości.

30. Zmieszano równe objętości 0,040 M Pb(NO₃)₂ i 2,00 M K₂S₂O₃. Do jakiego pH należy doprowadzić roztwór, aby stężenie wolnych jonów Pb²⁺ wzrosło pięciokrotnie w porównaniu do stężenia jonów Pb²⁺ po zmieszaniu ?

31. Zmieszano równe objętości 0,040 M Zn(NO₃)₂ i 1,00 M KCN. Obliczyć stężenie jonów CN⁻ i pH roztworu.

32. Jakie jest pH 0,10 M Na₂[Cd(C₂O₄)₂] ?

33. Obliczyć pH i stężenie jonów Ag⁺ w 0,10 M K₂[Ag(CN)₃].

34. Roztwór o pH = 10,00 zawiera 0,010 mola jonów Cu(C₂O₄)₂²⁻ i 0,010 mola jonów C₂O₄²⁻ w 1,00 dm³. O ile procent wzrosło stężenie molowe jonów Cu²⁺ w stosunku do stanu wyjściowego, jeżeli pH roztworu znalazło do wartości 5,00 ?

35. Obliczyć stężenie jonów Hg²⁺ i Hg(CN)₂⁻ oraz CN⁻ w roztworze powstającym przez rozpuszczenie w 2500 cm³ wody 0,163 g KCN i 0,957 g K₂[Hg(CN)₄].

36. Obliczyć stężenia jonów Ag⁺, Ag(NH₃)⁺ i Ag(NH₃)₂⁺ w roztworze powstającym przez zmieszanie 100 cm³ 0,00010 M AgNO₃ z 300 cm³ 0,080 M amoniaku, jeżeli końcowy roztwór doprowadzono do pH = 7,00.

R o z d z i a ł 15

ZBIÓR ZADAŃ SPRAWDZAJĄCYCH II

1. W jakiej objętości 0,50 M kwasu octowego znajduje się 0,50 moli jonów H⁺. Jaka jest liczność niedysocjowanego kwasu w tej objętości roztworu ? I = 1 A.

2. W jakiej objętości 0,34%-wego roztworu amoniaku (NH₃) o gęstości 1,00 g/cm³ znajduje się tyle samo jonów H⁺, co w 1,0 mm³ 0,010 M HCl ? I = O.

3. Do 200 cm³ wodnego roztworu amoniaku o pH = 11,50 dodano 10,0 cm³ wodnego roztworu KOH o pH = 13,35. Obliczyć stopień dysocjacji wodorotlenku amonu w roztworze końcowym, przyjmując addytywność objętości. I = 1 A.

4. Obliczyć pH oraz stopień dysocjacji NH₄OH w roztworze, który powstał przez dodanie 0,5611 g KOH do 100 cm³ wodnego roztworu amoniaku o pH = 11,50. I = 1 A.

5. Obliczyć pH oraz kolejne stopnie dysocjacji H₃AsO₄ w 0,142%-wym wodnym roztworze kwasu arsenowego(V). Gęstość roztworu d = 1,00 g/cm³. I = O.

6. Jaka objętość 2,00%-wego roztworu NaOH o gęstości 1,02 g/cm³ należy dodać do 100 cm³ 0,200 M roztworu kwasu octowego, aby otrzymać roztwór o pH = 4,80 ? I = 1 A.

7. Zmieszano 100 cm³ roztworu kwasu octowego o pH = 2,40 i 500 cm³ roztworu NaOH o pH = 12,50. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. I = 1 A.

8. Jakie było stężenie roztworu NH₄Cl, jeżeli po zmieszaniu 20,0 cm³ tego roztworu z 80,0 cm³ 0,20 M roztworu NH₄OH otrzymano roztwór o pH = 9,67 ? I = 1 A.

9. 2,00 g NH₄Cl rozpuszczono w 100,0 cm³ roztworu NH₄OH o pH = 11,48. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. I = 1 A.

10. Ile gramów stałego octanu sodu należy rozpuścić w 200,0 cm³ roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,0400 mol/dm³ aby otrzymać roztwór o pH = 5,44 ? I = 1 A.

11. Obliczyć pH roztworu, który powstał w wyniku zmieszania 200 cm³ 1,00%-wego roztworu NH₄OH o gęstości 0,994 g/cm³ i 40,0 cm³ 0,50 M H₂SO₄. I = O.

12. Zmieszano 100 cm³ 0,200 M roztworu NH₄OH i 200 cm³ 0,0500 M roztworu H₂SO₄. Obliczyć p_H roztworu powstałego po zmieszaniu, zakładając addytywność objętości. I = 1A.
13. Do 200 cm³ roztworu zawierającego 0,0500 mol NaH₂PO₄ i 0,0600 mol K₂HPO₄ wprowadzono 525 cm³ gazowego HCl (objętość zmierzono pod ciśnieniem 110 kPa i w temperaturze 290 K). Obliczyć p_H otrzymanego roztworu.
(Przyjąć dla H₃PO₄: pK_{a,1} = 1,68 pK_{a,2} = 6,34 pK_{a,3} = 11,30 pK_w = 13,80).
14. Obliczyć p_H roztworu, który zawiera 0,800 mola CH₃COOH i 0,600 mola CH₃COONa w 800 cm³ roztworu. Jaką masę NaOH należy dodać do tego roztworu, aby zmienić p_H o 0,080 jednostki. I = 1A.
15. Ile gramów stałego wodorotlenku sodu dodano do 500 cm³ roztworu kwasu octowego CH₃COOH, jeśli po dodaniu NaOH p_H roztworu zmieniło się z 2,40 (p_H w roztworze kwasu octowego) do 4,70 (p_H w roztworze końcowym)? I = 1A.
16. Zmieszano równe objętości 0,50 M Ca(CH₃COO)₂ i 0,50 M HCl. Obliczyć p_H otrzymanego roztworu. Jakie będzie p_H, jeśli dodany do tego roztworu równa objętość 1,0 M NaClO₄? I = 1A.
17. Do 200 cm³ 0,0550 M HNO₂ dodano 40,0 cm³ 0,125 M Ca(OH)₂. Jakí jest stopień dysocjacji HNO₂ w tym roztworze? Zależy addytywność objętości. I = 1A.
18. Zmieszano 150 cm³ 0,0600 M Ca(OH)₂ i 250 cm³ 0,125 M CH₃COOH. Jaką objętość gazowego HCl, odmierzoną w warunkach normalnych należy wprowadzić do otrzymanego roztworu, aby jego p_H wynosiło 4,00? Zależy addytywność objętości obu roztworów. I = 1A.
19. W 500 cm³ wody rozpuszczono 2,5 mg NaCN. Obliczyć stopień hydrolizy tej soli. I = 0.
20. Ile gramów Na₂SO₃ znajduje się w 250 cm³ roztworu, jeśli stopień hydrolizy jonów SO₃²⁻ wynosi 0,0020?
pK_{a,1} = 1,84 pK_{a,2} = 7,30 pK_w = 13,80
21. Zmieszano 100 cm³ 3,00%-wego roztworu H₂SO₄ o d = 1,030 g/cm³ oraz 100 cm³ 0,630 M roztworu NH₄OH. Obliczyć p_H otrzymanego roztworu. Przyjąć addytywność objętości. I = 1A.
22. Do 100 cm³ 1,20%-wego roztworu NaOH o gęstości 1,000 g/cm³ dodano 100 cm³ 0,300 M roztworu HCN. Obliczyć p_H roztworu po zmieszaniu. Gęstości wszystkich roztworów

- przyjąć jako równe 1,000 g/cm³. I = 2A.
23. Do 150 cm³ 1,50%-wego roztworu H₂SO₄ o gęstości 1,003 g/cm³ wprowadzono 1,03 dm³ gazowego amoniaku odmierzonego w warunkach normalnych. Obliczyć p_H otrzymanego roztworu (objętość roztworu nie ulega zmianie). I = 1A.
24. Zmieszano 150 cm³ 0,010 M roztworu H₂SeO₃ oraz 30,0 cm³ 0,561 %-wego roztworu KOH. Obliczyć p_H w roztworze po zmieszaniu. Gęstości wszystkich roztworów przyjąć jako równe 1,000 g/cm³. I = 3B.
25. Zmieszano 150 cm³ roztworu NaCN o stężeniu 0,100 mol/dm³ i 100 cm³ roztworu NaCN o nieznanym stężeniu. Jakie było stężenie drugiego roztworu, jeżeli w wyniku zmieszania otrzymano roztwór o p_H = 11,30. I = 0.
26. 15,54 cm³ 50,8%-wego roztworu NaOH o gęstości 1,52 g/cm³ rozcieńczono do objętości 1,00 dm³, a następnie rozpuszczono w nim 0,150 mola H₂S. Obliczyć p_H otrzymanego roztworu. I = 1A.
27. Jaką objętość 0,050 M roztworu K₂CrO₄ należy dodać do 20,0 cm³ 0,040 M roztworu AgNO₃ aby stężenie jonów Ag⁺ w roztworze wynosiło 1,00 · 10⁻⁵ mola/dm³?
28. Do 200 cm³ roztworu zawierającego po 4,00 · 10⁻³ mola KCl i KBr dodawano kroplami roztwór AgNO₃. Ile mg Br⁻ pozostanie w roztworze, gdy zacznie wytrącać się osad AgCl?
29. Obliczyć rozpuszczalność TI₂S w roztworze buforowym o p_H = 5,54, przez który przepuszczany jest gazowy siarkowodor (c_{H₂S} = 0,10 mol/dm³)? I = 0.
30. O ile jednostek musi zmienić się p_H roztworu, aby rozpuszczalność Mg(OH)₂ była 1000 razy mniejsza niż w czystej wodzie?
31. Zmieszano 50,0 cm³ 0,030 M roztworu AgNO₃ oraz 50,0 cm³ 0,100 M roztworu Na₃PO₄. Obliczyć stężenia jonów PO₄³⁻ i Ag⁺, pozostających w roztworze po wytrąceniu osadu. Pominąć hydrolizę jonów.
32. Osad TI₂Br o masie 1,200 g przemnywano 0,117%-wym roztworem KBr o gęstości 1,020 g/cm³. Jaką objętość roztworu KBr zużyto do przemnywania, jeśli wiadomo, że rozpuściło się 0,500 mg osadu TI₂Br?
33. Do 10,0 cm³ 0,50 M AgNO₃ dodano 40,0 cm³ 0,10 M Na₂CrO₄, jakie jest stężenie jonów srebrnych nad wytrąconym osadem Ag₂CrO₄?

34. Do 300 cm³ nasyconego roztworu PbCrO₄ (pozostającego w równowadze z osadem) dodano 1,00 cm³ 0,15 M roztworu K₂CrO₄. Obliczyć ile razy zmieni się rozpuszczalność PbCrO₄ pod wpływem dodanego chromianu(VI) potasu.

35. Zmieszano 200,0 cm³ 0,0800 M roztworu Ca(NO₃)₂ oraz 100 cm³ 10,0%-owego roztworu K₃PO₄ o gęstości 1,120 g/cm³. Obliczyć stężenia jonów Ca²⁺ oraz PO₄³⁻ w roztworze po wytrąceniu osadu. Zależy addytywność objętości. Zniechęć hydrolizę jonów fosforanowych.

36. Zmieszano 20,0 cm³ 0,0075 M Mg(NO₃)₂ i 50,0 cm³ roztworu 0,150 M KF. Obliczyć rozpuszczalność MgF₂ w roztworze po wytrąceniu osadu. Rozpuszczalność wyrazić w mg/dm³. Zależy addytywność objętości.

37. Osad Ag₂CrO₄ o masie 10,0 g przemywano trzykrotnie jednakowymi porcjami o objętości 125 cm³ 0,010 M roztworu K₂CrO₄. Obliczyć ubytek masy osadu spowodowany przemywaniem.

38. Przy jakim pH zacznie wytrącać się siarczek manganu z nasyconego siarkowodem roztworu MnSO₄ o stężeniu 10⁻¹⁰ mol/dm³? I = 0.

39. Jaki procent jonów żelaza(II) wytrąci się w wyniku nasycenia siarkowodem roztworu zawierającego 0,75 g FeSO₄ w 100 cm³, jeśli roztwór ten ma stałe pH = 3,30? I = 1A.

40. W 1,0 dm³ 2,0 M NH₄OH rozpuszczono 0,400 g CuSO₄. Obliczyć [Cu²⁺] i [Cu(NH₃)₄²⁺] w otrzymanym roztworze pomijając hydrolizę jonu Cu²⁺.

41. W zlewce zawierającej 500 cm³ wody rozpuszczono 0,4225 g azotanu srebra. Jaką masę chlorku sodu można w niej rozpuścić zanim zacznie wytrącać się osad AgCl? Jaka masa NaCl byłaby potrzebna, gdyby zamiast wody w zlewce był 2,0 M NH₄OH. (Pominać hydrolizę jonu Ag⁺).

LITERATURA

- [1] Stability Constants, Special Publication No. 17, The Chemical Society, Burlington House, London 1964.
- [2] Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement No. 1, Special Publication No. 25, The Chemical Society, Burlington House, London 1971.
- [3] Report of Commission on Atomic Weights, Pure and Applied Chemistry, Vol. 51, pp. 405-433, 1979.
- [4] Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej, praca zbiorowa pod red. Z. GALUSA, PWN, Warszawa 1993.
- [5] Obliczenia chemiczne, praca zbiorowa pod red. A. ŚLIWY, PWN, Warszawa-Poznań 1970.
- [6] Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, A. HULANICKI, PWN, Warszawa 1972.
- [7] Ćwiczenia rachunkowe z równowag chemicznych, Cz. I i II, praca zbiorowa pod red. A. JABLONSKIEGO i T. PALEWSKIEGO, Wyd. PWT, Wrocław 1975.
- [8] Ćwiczenia rachunkowe z chemii ogólnej, praca zbiorowa pod red. A. JABLONSKIEGO i T. PALEWSKIEGO, Wyd. PWT, Wrocław 1990.

ODPOWIEDZI DO ZADAŃ

Rozdział 1.3.

- a) 5, b) 2, c) 3, d) 5, e) 3, f) 3, g) 4;
- a) $2,4 \cdot 10^2$, b) $5,0 \cdot 10^{-2}$, c) $1,3 \cdot 10^{-3}$;
- a) 145, b) $8,95 \cdot 10^3$, c) 7,40, d) $5,00 \cdot 10^{-2}$, e) 3,84;
- a) 3,64, b) 3,66, c) 0,07, d) 0,01, e) 0,00;
- a) $4,00 \cdot 10^3$, 3997 ± 39 , b) $2,01 \cdot 10^{-1}$, $(2,005 \pm 0,021) \cdot 10^{-1}$, c) $5,00 \cdot 10^3$, 5002 ± 53 ;
- a) $39,95$, b) 38,84, c) $3,45 \cdot 10^{-4}$, d) $5,84 \cdot 10^{-4}$;
- 7,7°;
- 2,013 i 1,994 (Do dalszych obliczeń należy użyć wartości 2,0128 i 1,9943).

Granice: 2013 $\begin{cases} + 0,004 \\ - 0,005 \end{cases}$ i 1,994 $\pm 0,004$.

Rozdział 2.4.

UWAGA! Odpowiedzi dotyczące zadań z tego rozdziału podano w sposób skrótowy. Podane liczby są współczynnikiem przy substratach i produktach zgodnie z zapisem reakcji.

Np. dla reakcji: $Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$

w odpowiedzi podano: 1,5,6 - 2,10.

Odpowiedzi:

- a: 2,1,2 - 2,1,1;
 - d: 2,3,12 - 2,3,6;
 - g: 2,3,16 - 2,6,8;
 - j: 3,1,2 - 1,3,1.
 - b: 1,2,2 - 1,1,1;
 - e: 1,2,4 - 1,2,2;
 - h: 10,6,14 - 10,3,2;
 - i: 2,10,16 - 5,2,8;
 - c: 1,4,8 - 1,4,4;
 - f: 1,1,2 - 1,2,1;
 - i: 2,10,16 - 5,2,8;
- a: 4,1,1 - 2,8;
 - d: 1,3,3 - 2,3;
 - g: 4,2 - 4,4,2,1;
 - b: 4,5 - 4,6;
 - e: 2,4,3 - 4,4;
 - h: 2,7 - 4,6;
 - c: 2,5,2 - 4,2;
 - f: 1,2,3 - 2,3,2;
- a: 1,1 - 1,2;
 - d: 3,4 - 3,1,2;
 - g: 1,2 - 2,1;
 - b: 2,1 - 3,3;
 - e: 2,12 - 3,2,6;
 - h: 1,5,6 - 2,10.
 - c: 16,2 - 5,2,2,8;
 - f: 3,14 - 6,2,7;

- a: 2,3,12 - 2,3,6;
 - d: 1,2,8 - 3,2,4;
 - g: 3,2,8 - 3,3,2,4;
 - j: 5,8,4 - 8,15,2;
 - m: 3,2,16 - 3,2,8.
 - b: 1,1,4 - 1,1,2;
 - e: 5,1,8 - 5,1,4;
 - h: 1,2,8 - 3,1,4;
 - k: 2,1,2 - 2,2;
 - i: 1,4 - 2,4,3;
 - c: 2,1,4 - 1,1,2;
 - f: 1,7,2 - 1,1,1;
 - i: 1,2,6 - 1,1,3;
 - i: 1,4 - 2,4,3;
- a: 5,26,28 - 30,26,14;
 - d: 1,7,20 - 4,14,10;
 - g: 1,13,36 - 6,26,18;
 - j: 1,2,4 - 1,4,4;
 - b: 3,2,20 - 9,2,10;
 - e: 1,1,4 - 2,2,2;
 - h: 1,4,10 - 2,8,5;
 - k: 2,2,4 - 1,2,5.
 - c: 1,4,12 - 3,8,6;
 - f: 1,10,28 - 5,20,14;
 - i: 1,2,6 - 1,4,4;
- a: 2,1,9 - 2,8,1,6;
 - d: 2,5,2 - 2,5,4;
 - g: 1,1,4 - 1,1,2;
 - j: 3,14,4 - 12,14,2;
 - b: 8,3,27 - 8,32,3,18;
 - e: 1,4,2 - 2,4,1;
 - h: 2,3,6 - 2,3,6;
 - k: 3,26,4 - 18,26,2.
 - c: 1,2,4 - 1,6,2,2;
 - f: 3,1,5,5 - 3,1;
 - i: 2,9,6 - 2,12;
- a: 1,1 - 1,2;
 - d: 1,3,6 - 1,3,2;
 - g: 1,3,6 - 1,3,2;
 - j: 1,2,2 - 2,1,3;
 - b: 1,6,6 - 1,6,2;
 - e: 1,1,4 - 1,2,2;
 - h: 3,2,10 - 3,2,8;
 - k: 1,1,3 - 1,2,2.
 - c: 1,18,18 - 1,18,6;
 - f: 1,1,6 - 1,2,3;
 - i: 1,1,2 - 1,1,2;
- a: 2,1,3 - 2,1,2;
 - d: 1,1,4 - 1,6,1,3;
 - g: 1,5,4 - 1,2,5,2;
 - b: 1,2,2 - 1,2,2;
 - e: 3,1,14 - 3,1,18,11,1;
 - h: 3,17,20 - 3,3,6,17,10;
 - i: 1,40,24 - 2,5,40,12.
 - c: 1,1,2 - 1,2,2;
 - f: 1,28,16 - 2,3,28,8;
 - i: 1,40,24 - 2,5,40,12.
- a: 3,2,12,8 - 3,2,4;
 - d: 1,3,8 - 1,1,6,4;
 - g: 1,1 - 1,2;
 - b: 2,10 - 2,8,1;
 - e: 5,4,12 - 5,4,16;
 - h: 2,4,4 - 1,4,5.
 - c: 3,3,6 - 1,2,6;
 - f: 2,2,6 - 2,1,6;
- a: 2,5,12 H_2O - 2,5,9 H^+ ;
 - c: 1,36,37 H^+ - 1,36,12 H_2O ;
 - e: 8,3,5 OH^- , 18 H_2O - 8,3;
 - g: 1,1,2 OH^- - 1,1,1 H_2O ;
 - i: 2,5,6 H^+ - 2,5,8 H_2O ;
 - b: 2,5,14 H^+ - 2,5,7 H_2O ;
 - d: 1,2,2 OH^- - 1,2,6,2 H_2O ;
 - f: 5,2,24 H^+ - 2,15,12 H_2O ;
 - h: 1,1 - 1,1,2 H_2O ;
 - j: 2,7,2 OH^- - 2,8 H_2O .
 - c: 1,3,3,4,7 H_2O - 6,4,14 H^+ ;
 - d: 4,3,6 H_2O - 4,3,18 H^+ ;
 - e: 4,8,1,2 H_2O - 4,4 OH^- ;
 - h: 3,40,4 H_2O - 6,15,40,8 H^+ ;
 - j: 3,13,10 H^+ - 3,3,16,5 H_2O .
- a: 1,3 - 1,1,3,2 H_2O
 - c: 4,1,7 OH^- , 6 H_2O - 4,1;
 - e: 1,4,5 H_2O - 2,8,10 H^+ ;
 - g: 2,6,4 H_2O - 2,3,8 OH^- ;
 - i: 3,2 - 3,2,6 H_2O ;
 - b: 3,4,7 H_2O - 6,4,14 H^+ ;
 - d: 4,3,6 H_2O - 4,3,18 H^+ ;
 - f: 4,8,1,2 H_2O - 4,4 OH^- ;
 - h: 3,40,4 H_2O - 6,15,40,8 H^+ ;
 - j: 3,13,10 H^+ - 3,3,16,5 H_2O .

12. a: 2,6 - 2,6,1;
b: 2,3 - 2,2;
c: 3,2 - 1,1;
d: 2,1,1 - 1,1,2;
e: 1,1,2 - 1,1,1;
f: 1,3,9 - 1,3,3;
g: 3,1,7 - 3,1,2;
h: 1,4,12 - 2,2,7;
i: 1,6,14 - 2,6,7;
j: 4,3,6 - 4,3,6.

13. a: 2,3 - 1,3,3;
b: 1,1,4 - 1,2,2;
c: 2,3,6 - 2,3,3;
d: 2,1,9 - 1,2,6;
e: 2,1,5 - 2,1,4;
f: 6,5,18 - 6,5,9;
g: 6,1,18 - 6,1,9;
h: 3,10,16 - 6,3,10,8;
i: 3,2,8 - 6,3,2,4;
j: 1,2,2 - 1,2,1;
k: 5,11,28 - 5,11,30,14.

14. a: 2,1 - 1,1;
b: 4,6 - 1,2,3;
c: 4 - 1,6;
d: 2,2,9 - 2,3,2;
e: 2,3 - 3,1;
f: 2,2 - 1,1,2;
g: 1,1 - 1,1;
h: 3,3 - 3,2,1,1;
i: 2,1,1 - 1,2;
j: 3,4 - 1,1,4.

15. a: 10,16 - 1,6;
b: 4 - 3,1;
c: 3,6 - 5,1,3;
d: 4 - 3,1;
e: 3,6 - 2,1,3;
f: 1,2 - 1,1,1;
g: 4,3,3 - 1,3;
h: 1,2 - 1,1,1;
i: 1,2 - 1,1,1;
j: 3,2 - 1,4,2.

Rozdział 3.3.

- 10,0%;
- CO_2 - 0,217, O_2 - 0,204, N_2 - 0,580;
- 2,85% Ni, 0,025% C i 97,1% Fe;
- 30,0 g NaNO_3 i 570 g H_2O ;
- 560 g;
- 2,35 kg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 17,6 kg H_2O ;
- 0,66 g;
- 219 kg Pb i 110 kg Cd;
- 3,81%;
- 18,3%;
- 14,7%;
- 38,0 cm³ alkoholu i 250 cm³ benzenu;
- 197 g boraksu i 1,88 kg wody;
- 0,0240 mol/dm³;
- 5,00, 2,00, 1,00 i 0,500 mol/dm³;
- $c_{\text{Pb}}^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-3}$;
- $c_{\text{I}^-} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³;
- 13,3 dm³;
- $4 \cdot 10^{-10^5}$ mola;
- 1,28 mol/dm³;
- 13 g;
- 0,133 mol/dm³;
- $c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,65 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³;
- $c_{\text{Zn}^{2+}} = 2,52 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³;
- 4,5 g;
- 2,759 mol/dm³;
- 11,8 g;
- 9,96 kg;
- 49,3 mol/dm³;
- 0,401 g;
- 0,12 mol/dm³;
- H_2O - 0,010, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 0,50 i C_2H_6 - 0,49;
- 1,25 mola acetonu, 0,296 mola wody, i

1,03 mola etanu;

32. 0,389 mola;

33. $1,1 \cdot 10^{-3}$;

34. CHCl_3 - 0,251, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 0,652 i CCl_4 - 0,0975;

35. 58,2% H_2 , 4,04% Ar i 37,8% He;

36. 80,0 g;

37. 7,29 kg potasu i 67,2 kg wapnia;

38. CH_3OH - 0,628, C_6H_6 - 0,166, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ - 0,206;

39. 11,9 części obj. wody i 88,1 części obj. alkoholu;

40. 18,6 cm³ metanolu i 108 cm³ etanolu;

41. N_2 - 13,7 m³, H_2 - 0,72 m³,

O_2 - 0,60 m³;

42. a) 4,000, b) 1,26, c) 1,17;

43. 1,523;

44. a) $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³,

b) $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, c) $6,2 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³;

45. a) zmniejszy się $3,2 \cdot 10^2$ raza,

b) zmniejszy się $1,0 \cdot 10^4$ raza,

c) zwiększy się $3 \cdot 10^1$ raza;

46. 1,30;

47. $4,0 \cdot 10^{-4}$ mola;

48. 1,261;

49. 0,28 g;

50. a) 27 mg, b) $6,0 \cdot 10^3$ mg, c) 0,85 mg;

51. 2,22;

52. 1,05 g;

53. 5,06 g;

54. 4,21 g;

55. 0,500 mol/kg;

Rozdział 3.6.

- 20,0%;
- 1,21 mola HCl, 8,05 mol/dm³;
- 1,527 mol/dm³;
- C_6H_6 = $6,68 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, C_{60} = $4,84 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³;
- 1,10 g/cm³;
- 1,27 g/cm³;
- $6,76 \cdot 10^{-3}$;
- 0,22 mol/dm³;
- 0,927;
- 0,499;
- $\text{X}_{\text{NH}_3} = 0,261$;
- 47%;
- $\text{X}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,152$, $\text{X}_{\text{alkohol}} = 0,457$, $\text{X}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,390$;
- 62%;
- a) $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, b) 0,154 mol/dm³, c) 0,150 mol/dm³; d) 0,55 mol/dm³;
- a) $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol, b) $6,64 \cdot 10^{-2}$ mol, c) 0,16 mol, d) $9,82 \cdot 10^{-2}$ mol;
- 1,81 mol/kg;
- $1,7 \cdot 10^{-2}$ mol/kg;
- 0,879 mol/dm³;
- 0,151 mol/kg;
- 7,83%;
- 0,84 mol/kg;
- w roztworze b) (a - 0,155 mol/kg, b - 0,561 mol/kg).

Rozdział 3.9.

- 33,9 kg;
- $3,13 \cdot 10^{-2}$ kg K_2CO_3 i 0,469 kg 20,0-procentowego roztworu tej soli;
- 6,27 kg roztworu 2,50-procentowego i 3,73 kg roztworu 25,3-procentowego;
- 1,49%, 0,105 mol/dm³;
- 31,0%, 645 cm³;
- 86,2%, 15,7 mol/dm³;
- 85 cm³;
- 5,83%;
- 2,27 : 1,00;
- 22%, 2,3 mol/dm³;
- CH_3OH - 1,4%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 58%, H_2O - 40%;
- 0,99;
- $6,9 \cdot 10^{-4}$;

14. 0,88;
15. NO - 0,071, NO₂ - 0,14, O₂ - 0,79;
16. CO₂ - 0,23, CO - 0,067, CH₄ - 0,70;
17. 7,1 : 1,0;
18. 14,2%;
19. 16,4%, 497 cm³;
20. $c_{K^+} = c_{Na^+} = 0,167 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{Cl^-} = 0,0333 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{SO_4^{2-}} = 0,150 \text{ mol/dm}^3$;
21. 3,699;
22. 1,84, 2,9 · 10⁻³ mola;
23. 2,2 · 10⁻² cm³;
24. pCH = 1,98, 2,2 · 10⁻³ mola;
25. $c_{Mg^{2+}} = 0,060 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{Cl^-} = 0,17 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{K^+} = 0,036 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{SO_4^{2-}} = 0,058 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{Na^+} = 0,048 \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{NH_4^+} = 0,080 \text{ mol/dm}^3$;
26. 1,9;
27. 1,3;
28. 0,119 mol/dm³;
29. 2,0 · 10⁻² mol/dm³;
30. 125 cm³;
31. 49,8 cm³;
32. 2,10;
33. 4,23 mol/dm³;
34. pCK = 1,8;
35. 6,9 · 10⁻³ mol/dm³;
36. 0,23 mol/dm³;
37. 0,11 mol/dm³;
38. $c_{H^+} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{K^+} = 5,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{SO_4^{2-}} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{NO_3^-} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$;
39. 2,20 mol/dm³;
40. 2,70 mola;
41. 145 cm³;
42. 0,10 mol/dm³;
43. a) 2,46 dm³ H₂O i 40,0 cm³ kwasu,

- b) 0,250 mol/dm³;
44. 28,2 cm³;
 45. 1,701;
 46. 7,7%;
 47. 1,4 mol/dm³;
 48. 5,67 raza;
 49. 0,154 mol/kg;
 50. 0,194 mol/dm³;
 51. 0,24 dm³;
 52. 0,92 mol/kg;
 53. 0,969 mol/kg.
- R o z d z i a ł 4.4.**
1. M = 28,8 g/mol;
 2. p = 837 kPa;
 3. ΔT = 57 K;
 4. T O₂ = 287 K;
 5. c = 95,3 mol/m³, d = 3,05 kg/m³;
 6. d = 4,52 kg/m³, T = 383 K;
 7. p = 12,6 kPa, d = 0,164 kg/m³;
 8. 5,70;
 9. 9,05 kg/m³;
 10. V₁ = 1,89 dm³;
 11. 717 K;
 12. p₁ = 79,6 kPa, p₂ = 205 kPa;
 13. V₁ = 5,00 dm³, T₁ = 250 K;
 14. 92,7 kPa;
 15. P_{HBr} = 88,8 kPa, P_{H₂} = 67,9 kPa,
p = 211 kPa;
16. Skład objęściowy: Skład wagowy:
- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| N ₂ - 22,5% | N ₂ - 47,2% |
| H ₂ - 40,9% | H ₂ - 6,16% |
| NH ₃ - 36,6% | NH ₃ - 46,6% |
17. P O₂ = 172 kPa, P CO₂ = 141 kPa,
P N₂ = 180 kPa;
 18. 184 kg;
 19. p = 1,85 MPa;
 20. n CO₂ = 1,64 mola, n SO₂ = 1,88 mola;
 21. 4,07 kg;
 22. p₁ = 600 kPa, T₁ = 300 K,

- V₁ = 25,0 dm³;
23. m = 12,0 g, T = 317 K;
 24. 8,31 m³;
 25. P N₂ = 209 kPa, P CO₂ = 691 kPa;
 26. 1,36 MPa;
 27. P N₂ = 31,8 kPa, P Ar = 55,4 kPa,
P O₂ = 44,3 kPa, p = 132 kPa;
 28. P Ar = 468 kPa, P He = 74,9 kPa;
 29. 42,1 g/mol;
 30. p = 252 kPa, P N₂ = 84 kPa;
 31. P HCl = 58,4 kPa, P HBr = 54,9 kPa,
P H₂ = 72,2 kPa;
 32. T = 422 K, P Ar = 109 kPa;
 33. D = 0,722;
 34. 1,14 MPa;
 35. 241 K;
 36. Δp = 1,25 MPa;
 37. 45,3 kPa;
 38. V_g = 12,2 dm³;
 39. 18,8 mola;
 40. m = 141 g, P N₂ = 502 kPa,
P Ar = 198 kPa;
 41. 928 kPa;
 42. P O₂ = 144 kPa, P N₂ = 104 kPa,
p = 248 kPa;
 43. V₁ : V₂ = 4,15;
 44. d₁ : d₂ = 1,52;
 45. 8,59 % (wag.);
 46. 201 m³ HCl;
 47. 119 m³;
 48. 316 K;
 49. pCH = 1,34;

- R o z d z i a ł 5.3.**
1. 44,81%;
 2. 45,3%;
 3. 1,23 g;
 4. 0,210 g;
 5. 0,272 g;
 6. 14,2 kg stopu i 28,4 kg H₂SO₄;
- R o z d z i a ł 5.6**
1. 0,25 mol/dm³;
7. 18,6 g;
 8. a) 24 g, b) 28,8 g;
 9. 1,39 · 10⁴ kg;
 10. 2,23 · 10³ kg;
 11. 90,1%;
 12. 16%;
 13. 80,0%;
 14. 5,47%;
 15. 24,47%;
 16. 22,61%;
 17. 77%;
 18. 60,4%;
 19. 9,58% MgCO₃ i 90,42% MgO;
 20. 49% MgCO₃ i 51% CaCO₃;
 21. MgCO₃ - 70%, CaCO₃ - 30%;
 22. 0,790% Ti i 1,31% Zr;
 23. 38% Fe₂O₃ i 62% MgO;
 24. 78% AgCl i 22% AgBr;
 25. 52,3% LiBr, 47,7% KBr, x_{LiBr} = 0,600,
x_{KBr} = 0,400;
 26. 17% CuCl₂ i 3% NiCl₂;
 27. 6,27 g FeS i 20,8 g kwasu;
 28. 445 kg;
 29. 72%;
 30. 88,6%;
 31. 20 kg;
 32. 24 Mg = 24 t;
 33. 90%;
 34. 40,14%, x = 0,1111;
 35. Al₂O₃ : x = 0,9923,
Cr₂O₃ : = 7,708 · 10⁻³;
 36. a - 23,1%, b - 35,0%, c - 26,2%;
 37. 5,005 g;
 38. 5,499 dm³, 11,75 g;
 39. 1,102 g.

2. 0,040 mol/dm³;
3. 56 cm³ kwasu i 44 cm³ zasady;
4. 1,08·10³ dm³;
5. 200 cm³ HCl, 150 cm³ KOH i 250 cm³ H₂O;
6. 5,4 dm³;
7. 691 cm³;
8. 7,50 mola tlenu;
9. 7,17·10⁻³ mola;
10. 0,127 mol/dm³;
11. 215 cm³;
12. 1,8;
13. 0,74;
14. 0,70;
15. 6,3·10² cm³;
16. 5,00 mola H₃PO₄ i 7,50 mola Ca(OH)₂;
17. c_{OH⁻} = 0,127 mol/dm³;
c_{SO₄²⁻} = 0,0273 mol/dm³;
c_{Na⁺} = 0,182 mol/dm³;
18. 3,7·10² cm³;
19. 0,5 cm³;
20. p_{cH} = 0,50; p_{cSO₄} = 0,60;
21. p_{cOH} = 2,00;
22. alkaliczny;
23. alkaliczny;
24. 3·10⁻² mol/dm³;
25. NaOH - 0,18 mol/dm³;
26. 382 m³;
27. 7,63 cm³;
28. p_{cH} = -0,343;
29. 37,4%;
30. p_{cH} = 0,69;
31. p_{cH} = 0,056; c_{Cl⁻} = 2,88 mol/dm³;
32. 7,90 g;
33. 11,77 cm³;
34. 35,5%;
35. 0,124 dm³, 0,0442 mol/dm³;
36. 1,96 g Al;
37. c_{OH⁻} = 0,137 mol/dm³;
38. 0,1180 mol NO₂, 0,03934 mol NO;

242

39. 0,450%;
40. 96,53%;
41. 0,01659 mol/dm³;
42. 1,16%;
43. 14,87 cm³;
44. 14,1 cm³;
45. 1,947 g;
46. 0,6009 g.

Rozdział 6.4.

1. a) K_c = 30,7; b) K_c = 3,26·10⁻²;
c) K_c = 5,54;
2. K_p = 2,14·10²;
3. K_c = 1,05·10⁻²;
4. $K_p = K_c \cdot \left[\frac{p^o}{RT \cdot c^o} \right]^2$;
5. $K_p = K_c \cdot \left[\frac{RT \cdot c^o}{p^o} \right]^2$;
6. K_p = K_c;
7. $K_c = K_p \cdot \frac{p^o}{RT \cdot c^o}$;
8. K_c = 0,11, α_{CO₂} = 0,36, α_{H₂} = 0,17;
9. K_c = 255;
10. K_p = 0,468;
11. K_c = 3,7·10⁻²;
12. K_c = 42;
13. c_{H₂} = 29,6 mol/m³, c_{I₂} = 17,9 mol/m³,
c_{HI} = 152 mol/m³;
14. c_{H₂O} = c_{CH₄} = 165 mol/m³,
c_{CO} = 235 mol/m³, c_{H₂} = 705 mol/m³;
15. s_{CO₂} = 2,85 mol/dm³,
c_{NO} = 1,85 mol/dm³,
c_{O₂} = 0,924 mol/dm³;
16. 58,7% (obj.) CO i 41,3% (obj.) CO₂;

17. K_p = 1,48·10⁻²;
18. p_{N₂} = 102 kPa, p_{H₂} = 306 kPa,
p_{NH₃} = 91,5 kPa;
19. p = 56,1 kPa;
20. p = 2,54 MPa;
21. 1,00;
22. α = 0,211;
23. α = 0,759;
24. K_p = 0,295, K_c = 3,60·10⁻³;
25. p_{Br₂} = 192 kPa, p_{Br} = 176 kPa;
26. V = 25,1 dm³;
27. c_{HI} = 10,0 mol/m³, c_{H₂} = c_{I₂} =
= 1,64 mol/m³;
28. COCl₂ - 7,10 kPa, 13,3%,
Cl₂ - 46,4 kPa, 24,6%,
CO - 46,4 kPa, 62,2%;
29. d = 0,423 kg/m³;
30. α_{NH₃} = 0,703, x_{NH₃} = 0,174,
x_{N₂} = 0,206, x_{H₂} = 0,619;
31. T = 1,90·10³ K;
32. V = 70,0 dm³;
33. x_{N₂} = 0,389, x_{H₂} = 0,498,
x_{NH₃} = 0,113, K_c = 0,330,
K_p = 9,99·10⁻⁵;
34. SO₂ - 18,2%, O₂ - 27,3%, SO₃ - 18,2%,
Ar - 36,4%, p = 139 kPa;
35. α_{SO₂} = 0,334, α_{O₂} = 0,0834;
36. K_p = 0,329;
37. K_c = 2,70.

Rozdział 7.

1. 2,70 mola;
2. 0,508 dm³;
3. 5,55 razy;
4. p_{cH} = 0,694;
5. 2,20 mol/dm³;
6. p_{cH} = 0,26;
7. 494 cm³;
8. p_{cCl} = 0,18;
9. 0,55 mol/dm³;

10. 151 cm³;
11. 71,1%;
12. 8,81 g;
13. 0,24 dm³;
14. Zn : 61,8% (wag.); 40,0% mol;
15. 0,160 g;
16. 49,9 cm³;
17. AgCl : 38,00% (wag.); 57,15% mol;
18. 4,05 cm³;
19. 2,02 dm³;
20. CaCO₃ - 46,10%;
21. 0,870 dm³;
22. CaCO₃ : 92,7% mol; 73,7% (wag.);
23. 0,800 dm³;
24. 0,253 g;
25. 0,644 dm³;
26. Zn : 87,9%; 2,02 dm³;
27. p_{cH} = 0,622;
28. CuO : 44%;
29. p_{cH} = 1,02;
30. Mg : 54,6%;
31. 2,81 g;
32. 90,8 cm³;
33. CaO : 27,2%;
34. 0,799 dm³, p_{cH} = 0,527;
35. K_c = 17,65;
36. K_p = 3,22, x_{Br} = 0,684;
37. K_p = 0,763;
38. 15,00%;
39. c_{H₂} = c_{I₂} = 3,33·10⁻³ mol/dm³,
c_{HI} = 6,67·10⁻³ mol/dm³;
40. 4,73 kg/m³;
41. K_c = 14,2;
42. c_{H₂} = c_{I₂} = 0,013 mol/dm³,
c_{HI} = 0,0932 mol/dm³;
43. 306 dm³.

Rozdział 8.5.

1. I = 1,3·10⁻² mol/dm³;
2. 46,8 mg;

243

3. $a_{\text{Cl}^-} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;
4. $a_{\text{Cl}^-} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$,
 $a_{\text{H}^+} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$,
 $a_{\text{Ca}^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;
5. c - 5,0 razy, a - 4,7 razy;
6. wzrosnięcie o 3,8%;
7. a) $\text{pCH} = 7,17$, b) $\text{pCH} = 7,00$;
8. a) $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$,
b) $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$, c) $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$,
d) $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$;
9. a) $\text{pCOH} = 6,08$, b) $\text{pCOH} = 10,67$,
c) $\text{pCOH} = 3,73$, d) $\text{pCOH} = 11,76$,
e) $\text{pCOH} = 5,56$;
10. $\text{pCH} = 11,60$;
11. a) $\text{pCH} = 13,68$, $\text{pCOH} = 0,516$,
b) $\text{pCH} = 0,59$, $\text{pCOH} = 13,61$,
c) $\text{pCH} = 3,47$, $\text{pCOH} = 10,73$,
d) $\text{pCH} = 13,92$, $\text{pCOH} = 0,28$;
12. $\text{pCH} = 10,49$;
13. $\text{pCH} = 13,34$;
14. 70 cm^3 ;
15. $0,11 \text{ mol/dm}^3$;
16. $\text{pCH} = 11,83$;
17. $\text{pCH} = 1,21$;
18. 3,7%;
19. 0,41%;
20. $\text{pCH} = 5,65$;
21. $\text{pCH} = 11,90$;
22. 7,9%;
23. $\text{HCl} : \text{pCH} = 5,66$, $\text{HCN} : \text{pCH} = 4,96$;
24. $7,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$;
25. a) 4,6%, b) 2,1%;
26. 3,3 razy (wzrosnięcie);
27. $\text{pCH} = 2,46$, $\alpha = 0,80\%$;
28. $\text{pCH} = 1,54$;
29. 0,97%;
30. $V_1 : V_2 = 0,12 : 1$;
31. $\text{pCH} = 10,71$;
32. 85%;
33. 0,32 g;

34. $\text{pCH} = 3,68$;
35. $K_a = 3,3 \cdot 10^{-5}$;
36. $\text{pCH} = 3,82$;
37. $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$;
38. 1,2%;
39. $\text{pCH} = 2,22$.

Rozdział 9.4

1. $\text{pCNH}_4 = 5,03$;
2. $\Delta \text{pCH} = 0,12$;
3. $\alpha_1 : \alpha_2 = 5,1$;
4. $2,4 \text{ cm}^3$;
5. $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} : V_{\text{HCl}} = 1 : 0,039$;
6. $\alpha_1 : \alpha_2 = 1,9 \cdot 10^2$;
7. $\text{pCNH}_2 = 3,20$;
8. $\Delta \text{pCH} = -0,57$;
9. $m = 0,61 \text{ g}$;
10. $\Delta \text{pCH} = -0,17$;
11. $\Delta \text{pCH} = 3,67$;
12. $\Delta \text{pCH} = 4,80$;
13. a) $\Delta \text{pCH} = 2,70$, b) $\Delta \text{pCH} = 5,68$;
14. $\text{pCH} = 6,84$;
15. $\text{pCH}_1 = 8,26$, $\text{pCH}_2 = 7,39$,
 $\text{pCH}_3 = 7,13$;
16. $\text{pCH} = 3,95$;
17. $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
18. 0,016%
19. $\alpha_1 = 0,57\%$, $\alpha_2 = 3,4 \cdot 10^{-4}\%$;
20. $[\text{H}^+] = [\text{HSeO}_3^-] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{SeO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
21. $\alpha_1 = 25\%$, $\alpha_2 = 7,2 \cdot 10^{-4}\%$,
 $\alpha_3 = 7,9 \cdot 10^{-9}\%$;
22. $[\text{H}^+] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 3,1 \cdot 10^{-16} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 $\text{pCH}_1 = 2,13$, $\Delta \text{pCH} = 0,89$;
23. $\alpha_1 = 10\%$;
24. $\text{pCH} = 0,57$, $[\text{SO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-2}$

(mol/dm³), $[\text{SO}_3^{2-}]_1 : [\text{SO}_3^{2-}]_2 = 3,3$;

25. $\text{pCH} = 2,30$;
26. $\text{pCH} = 1,40$;
27. $\text{pCH} = 0,65$;
28. $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
29. $\text{pCH} = 4,29$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-6}$
(mol/dm³);
30. $V_{\text{H}_2\text{SeO}_3} : V_{\text{HCl}} = 0,53 : 1$.

Rozdział 10.3.

1. $c = 0,32 \text{ mol/dm}^3$;
2. $\text{pCH} = 4,55$;
3. $\text{pCH} = 9,30$;
4. $m_s = 23,1 \text{ g}$;
5. 0,214;
6. $\text{pCH} = 4,36$;
7. $c_s = 0,22 \text{ mol/dm}^3$;
8. $m_s = 2,1 \text{ g}$;
9. $\Delta \text{pCH} = 1,43$;
10. $\text{pCH}_1 = 11,77$, $\text{pCH}_2 = 10,95$,
 $\text{pCH}_3 = 9,09$;
11. 114 cm^3 ;
12. $[\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
13. $\text{pCH} = 4,25$;
14. 9,7 g;
15. $\text{pCH} = 9,63$;
16. $\text{pCH} = 5,81$;
17. $\text{pCOH} = 4,89$;
18. $\text{pCH}_1 = 10,27$, $\text{pCH}_2 = 9,48$;
19. $c_{\text{HCl}} = 0,15 \text{ mol/dm}^3$;
20. $\text{pCH} = 9,47$;
21. $c_s = 0,013 \text{ mol/dm}^3$;
22. $\text{pCH} = 4,16$;
23. $1,00 \text{ dm}^3 \text{ KOH} + 23 \text{ cm}^3 \text{ kwasu}$;
24. $\Delta \text{pCH} = 7,91$;
25. $\text{pCH} = 9,42$;
26. $0,96 \text{ cm}^3$;
27. $\text{pCH} = 5,22$;
28. $\text{pK}_b = 3,28$;

29. $K_a = 1,25 \cdot 10^{-4}$;

30. $K_a = 2,8 \cdot 10^{-5}$;
31. $n_{\text{HCl}} = 0,43 \text{ mola}$;
32. $\Delta \text{pCH}_1 = 0,037$, $\Delta \text{pCH}_2 = 0,075$,
 $\Delta \text{pCH}_3 = 0,112$;
33. $V_{\text{HCl}} = 68 \text{ cm}^3$, $V_{\text{NaOH}} = 117 \text{ cm}^3$;

34. Na kwas: $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ kwasu jednozasadowego}$ na $1,0 \text{ dm}^3 \text{ buforu}$, na zasadę: $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mola zasady jednokwasowej}$ na $1,0 \text{ dm}^3 \text{ buforu}$;

35. $\Delta \text{pCH}_1 = 0,019$, $\Delta \text{pCH}_2 = 0,039$,
 $\Delta \text{pCH}_3 = 0,095$, $\Delta \text{pCH}_4 = 0,185$,
 $\Delta \text{pCH}_5 = 0,272$, $\Delta \text{pCH}_6 = 0,352$;
36. 1 cm^3 , 6 cm^3 , 11 cm^3 i 44 cm^3 ;
37. $\alpha_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_2 = 2,4 \cdot 10^{-4}$;
38. $\text{pK}_b = 9,12$;
39. $K_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$;
40. $K_b = 4,0 \cdot 10^{-5}$;
41. $\text{pCH} = 3,60$;
42. 0,072 g;
43. $\text{pCH}_0 = 4,25$, $\text{pCH}_1 = 4,46$;
44. $\text{pCH} = 3,90 \rightarrow 3,95 \rightarrow 4,19 \rightarrow 4,33$.

Rozdział 11.4.

1. $\beta = 7,5 \cdot 10^{-4}$;
2. $\text{pCH} = 5,74$;
3. $0,099 \text{ mol/dm}^3$;
4. $\text{pCH} = 5,30$;
5. $\beta = 7,4\%$;
6. $0,71 \text{ mol/dm}^3$;
7. $\beta = 1,6 \cdot 10^{-5}$;
8. $\text{pCH} = 13,08$;
9. 1,0%;
10. $\beta = 2,8 \cdot 10^{-5}$;
11. $\text{pCH} = 8,73$;
12. $\text{pCH} = 8,54$;
13. 2%;
14. 10%;
15. $\beta = 3,2 \cdot 10^{-5}$;
16. $\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$;

17. $p\text{cH} = 11,64$;
18. $p\text{cH} = 7,90$;
19. $\beta_1 = 0,84\%$, $\beta_2 = 8,1\%$;
20. $p\text{cH} = 11,40$;
21. $p\text{cH} = 13,64$;
22. 300 cm^3 ;
23. $c_{\text{KCN}} = 0,31 \text{ mol/dm}^3$;
24. $p\text{cH}_1 = 8,83$, $p\text{cH}_2 = 7,98$;
25. $\beta_1 = 70\%$, $\beta_2 = 90\%$;
26. 46 g ;
27. $p\text{cH} = 6,24$;
28. $m_{\text{K}_2\text{S}} = 3,9 \text{ g}$;
29. $K_h = 5,0 \cdot 10^{-11}$, $K_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$;
30. 21 cm^3 ;
31. $5,1 \text{ cm}^3$;
32. 10% ;
33. $m_{\text{NaOH}} = 99 \text{ g}$;
34. $\beta_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $\beta_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$;
35. $[\text{H}_2\text{SiO}_3] = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$.

Rozdział 11.8.

1. $p\text{cH} = 9,04$;
2. $\beta = 0,35\%$;
3. $\beta = 23\%$;
4. $p\text{cH} = 7,01$;
5. $K_a = 2,2 \cdot 10^{-3}$, $K_b = 4,6 \cdot 10^{-5}$;
6. $\beta = 0,35\%$;
7. $\Delta p\text{cH} = 3,79$;
8. $\beta = 2,3\%$;
9. $p\text{cH}_1 = 8,85$, $p\text{cH}_2 = 8,70$;
10. 98% ;
11. $p\text{cH} = 7,80$;
12. $5,6 \text{ g}$;
13. a) $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$,
b) $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;
14. $p\text{cH} = 5,42$;
15. $p\text{cH}_1 = 3,95$, $p\text{cH}_2 = 9,81$,
 $p\text{cH}_3 = 12,73$.

Rozdział 12.5.

1. $\text{Ir} = 3,9 \cdot 10^{-5}$;
2. $\text{Ir} = 7,2 \cdot 10^{-14}$;
3. $\text{pIr} = 10,41$;
4. $\text{pIr} = 42,12$;
5. $R = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$;
6. $1,2 \text{ m}^3$;
7. $0,48 \text{ dm}^3$;
8. $0,12 \text{ g}$;
9. $0,023 \text{ dm}^3$;
10. $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$;
11. $R = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
12. $I_j = 5 \cdot 10^{-11}$, nie;
13. $I_j = 1,9 \cdot 10^{-4}$, tak;
14. $I_j = 2,3 \cdot 10^{-3}$, tak;
15. $\text{pIr} = 15,67$ (dla gęstości wody = $0,997 \text{ g/cm}^3$);
16. $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ g}$;
17. $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mola AgNO}_3$ do $1,0 \text{ dm}^3$ wody;
18. $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$;
19. $0,0015 \text{ mol/dm}^3$;
20. $I_j = 1,0 \cdot 10^{-8}$, nie;
21. $0,11 \text{ mg}$;
22. $[\text{Mn}^{2+}] = 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
23. PbCrO_4 ;
24. Ag_2CO_3 ;
25. SrF_2 ;
26. $c \geq 0,17 \text{ mol/dm}^3$;
27. $I_j = 1,0 \cdot 10^{-17}$, tak;
28. $R = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^3$;
29. $p\text{cH} = 2,93$;
30. $2,0 \text{ dm}^3$ (nie $1,8 \text{ dm}^3$);
31. $p\text{cH} = 3,10$;
32. 24 mg ;
33. $I_j = 3,1 \cdot 10^{-7}$, nie;
34. $0,049 \text{ g}$;
35. $p\text{cH} = 2,45$;
36. AgCl od $0,037$ do $26,8 \text{ dm}^3$, BaCO_3 - nie wytrąci się;
37. $I_j = 7,7 \cdot 10^{-11}$, tak;
38. $3,5 \cdot 10^{-2}\%$;

39. $w_{\text{CoS}} = 1,7 \cdot 10^{-6}\%$, $w_{\text{CoS}} = 1,2 \cdot 10^{-8}\%$;
40. Praktycznie dowolną, byleby nie większą niż $7,5 \cdot 10^5 \text{ m}^3$;
41. Minimalne: $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$,
maksymalne: $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
42. Od $0,060$ do $0,65 \text{ g}$;
43. $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, - 39% .

Rozdział 13.5

1. $5,5$ raza;
2. $R = 0,17 \text{ mg/dm}^3$;
3. $R = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
4. $p\text{cH} = 7,21$;
5. $\text{pIr} = 39,3$;
6. $p\text{cH} = 12,32$;
7. $p\text{cH} = 0,57$ lub $11,39$;
8. $R = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;
9. $\text{pIr} = 31,96$;
10. $[\text{Br}^{3+}] = 2,3 \cdot 10^{-21} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
11. Nie da się całkowicie wytrącić ołowiu, bo już wcześniej zacznie wytrącać się siarczek kadmu;
12. SrC_2O_4 ;
13. $[\text{Ca}^{2+}] \geq 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
14. Nie;
15. $1,1\%$;
16. 98% ;
17. $p\text{cH} = 5,59$;
18. $p\text{cH} = 0,30$;
19. 42% ;
20. $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ g}$;
21. $[\text{H}^+] = 0,78 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
22. $R = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
23. $R = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$;
24. 41 cm^3 ;
25. $p\text{cH} = 9,75$;
26. $\text{pH} = 9,92$;
27. $m = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ g}$;
28. $m = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mg}$;
29. Tak;

30. $[\text{Ag}^+] = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
31. $R = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$;
32. $R_1 = 1,3 \cdot 10^{-26} \text{ mol/dm}^3$,
 $R_2 = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ mol/dm}^3$, nie zmieni się;
33. $p\text{cH} = 0,01 + 2,04$.

Rozdział 14.3.

1. Znaleźć od wartości $[\text{Ag}^+] = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$:
 2. $[\text{F}^-] = 0,164 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 3. $[\text{Br}^-] = 0,12 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 4. $[\text{Cu}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 5. $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 6. $c_0 = 3,3 \cdot 10^{-9}$, $c_1 = 3,2 \cdot 10^{-7}$,
 $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$, $c_3 = 8,7 \cdot 10^{-5}$,
 $c_4 = 3,8 \cdot 10^{-4}$, $c_5 = 4,4 \cdot 10^{-4}$,
 $c_6 = 7,9 \cdot 10^{-5}$ (w mol/dm^3);
 7. $[\text{Co}^{2+}] = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
8. Znaleźć od wartości $1,0 \cdot 10^{-1}$ do $7,9 \cdot 10^{-12}$ i od wartości $7,9 \cdot 10^{-13}$ (w mol/dm^3):
 9. $c_0 = 6,6 \cdot 10^{-4}$, $c_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$,
 $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$, $c_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$
(w mol/dm^3);
 10. $[\text{Fe}^{3+}] = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 11. $[\text{Fe}^{3+}] = 8,7 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}] = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 12. $[\text{I}^-] = [\text{Hg}_2^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-3}$,
 $[\text{Hg}_4^{2+}] = 7,2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-23}$,
 $[\text{K}^+] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 13. $[\text{Br}^-] = 0,12 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, $[\text{Ag}^+] = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, $[\text{K}^+] = 0,30 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 14. $\text{cNH}_3 = 0,030 \text{ mol/dm}^3$;
 15. $\text{cNaCN} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
 16. $m_{\text{KCN}} = 38 \text{ g}$ do $1,0 \text{ dm}^3$;
 17. $\text{cNH}_3 = 0,021 \text{ mol/dm}^3$;
 18. $[\text{Zn}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 19. $x_{a1} = 0,0036$, $x_{a2} = 0,055$, $x_{a3} = 0,22$,
 $x_{a4} = 0,45$, $x_{a5} = 0,25$, $x_{a6} = 0,021$;

20. $[\text{NH}_4^+] = 0,0012 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 21. o 44%;
 22. $[\text{Cd}^{2+}]_3 = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{Cd}^{2+}]_2 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{Cd}^{2+}]_1 = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 23. Co : Ni = 14 : 1;
 24. 0,30 g;
 25. $1,6 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$;
 26. pCH = 3,51;
 27. pCH = 10,49;
 28. pCH = 10,62;
 29. $[\text{Cu}^{2+}]_1 = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, $[\text{Cu}^{2+}]_2 = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 30. pCH = 0,83;
 31. $[\text{CN}^-] = 0,42 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, pH = 11,42;
 32. pCH = 8,40;
 33. pCH = 11,01, $[\text{Ag}^+] = 2,0 \cdot 10^{-20} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 34. o 41%;
 35. $[\text{Hg}^{2+}] = 9,8 \cdot 10^{-34}$, $[\text{CN}^-] = 0,0018$,
 $[\text{Hg}(\text{CN})_2] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ (w mol/dm}^3\text{)}$;
 36. $c_0 = 1,2 \cdot 10^{-7}$, $c_1 = 6,9 \cdot 10^{-7}$,
 $c_2 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ (w mol/dm}^3\text{)}$;
Rozdział 15.
 1. $1,3 \cdot 10^2 \text{ dm}^3$, 66 mol;
 2. $1,9 \text{ m}^3$;
 3. $\alpha = 0,28\%$;
 4. $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-2}\%$, pCH = 12,80;
 5. pCH = 2,26, $\alpha_1 = 54\%$,
 $\alpha_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}\%$, $\alpha_3 = 5,1 \cdot 10^{-8}\%$;
 6. 25 cm^3 ;
 7. pCH = 4,45;
 8. $c = 0,50 \text{ mol/dm}^3$;
 9. pCH = 9,59;
 10. 5,1 g;
 11. pCH = 8,87;
 12. pCH = 5,32;
 13. pCH = 6,03;
 14. pCH = 4,43; m = 2,6 g;
 15. 6,6 g;
 16. pCH = 4,55, bez zmian;
 17. $\alpha = 3,1 \cdot 10^{-2}$;
 18. $0,25 \text{ dm}^3$;
 19. $\beta = 33\%$;
 20. 2,5 g;
 21. pCH = 4,99;
 22. pCH = 10,83;
 23. pCH = 4,99;
 24. pCH = 9,97;
 25. $c = 0,47 \text{ mol/dm}^3$;
 26. pCH = 12,88;
 27. 18 cm^3 ;
 28. 0,94 mg;
 29. R = $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$;
 30. $\Delta \text{pCH} = 1,50$;
 31. $[\text{PO}_4^{3-}] = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{Ag}^+] = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 32. $5,2 \text{ cm}^3$;
 33. $[\text{Ag}^+] = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 34. $R/R' = 3,7 \cdot 10^3$;
 35. $[\text{Ca}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,140 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 36. $r = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mg/dm}^3$;
 37. 0,71 mg;
 38. pCH = 6,56, (nie 6,49);
 39. 7,7%;
 40. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$;
 41. a - 1,1 μg , b - 70 g.

TABELA

Uwaga

W skrypcie zastosowano symboliczny zapis siły jonowej roztworu : I = Liczba

Litera

Liczba : 0, 1, 2, 3 lub 3,5 oznacza wartość siły jonowej w mol/dm³;

Litera : oznacza sól, za pomocą której tę siłę regulowano:

A → NaClO₄ C → KCl
 B → NaCl D → KNO₃

Tabela I

WŁAŚCIWOŚCI JONOWE WODY

Podane wartości liczbowe są ujemnymi logarytmami z iloczynu jonowego wody [1,

2] o zapisie:

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

$$pK_w = -\log K_w$$

Temperatura K	Siła jonowa	pK _w	Temperatura K	Siła jonowa	pK _w
288	0	14,34	298	1D	13,73
291	0	14,23	298	2A	13,97
293	0	14,17	298	2D	13,88
298	0	14,00	298	3A	14,20
298	1A	13,80	298	3B	14,03
298	1B	13,73	298	3C	14,17
298	1C	13,80	298	3,5A	14,20

GĘSTOŚĆ ROZTWORÓW WODNYCH W TEMP. 298 K

1,00 M NaClO₄ - 1,075 g/cm³ 1,00 M KCl - 1,043 g/cm³
 2,00 M NaClO₄ - 1,150 g/cm³ 3,00 M KCl - 1,129 g/cm³
 3,00 M NaClO₄ - 1,224 g/cm³ 1,00 M KNO₃ - 1,046 g/cm³
 1,00 M NaCl - 1,037 g/cm³ 2,00 M KNO₃ - 1,117 g/cm³
 3,00 M NaCl - 1,112 g/cm³

STALE DYSOCJACJI KWASÓW

Tabela II

c.d. Tabeli II

Podane wartości pK_a są ujemnymi wartościami logarytmów stałych dysocjacji [1, 2] o

$$\text{następującym zapisie: } K_{ai} = \frac{[H_{i-1}A^{i-}] \cdot [H^+]}{[H_iA^{(i-)}]}, \quad pK_{ai} = -\log K_{ai}$$

Warunki: T = 298 K, I = const

Wzór kwasu	Siła jonowa	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Wzór kwasu	Siła jonowa	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
H_3AsO_4	0	2,19	6,94	11,50	H_2O_2	0	11,65		
$HBrO$	0	8,66			$HOCl$	0	3,57		
$H_2CO_3^*$	0	6,35	10,32		H_3PO_3	0	1,5	6,79	
	1A	6,04	9,57			1A		6,01	
	3,5A	6,33	9,56						12,38
$HClO$	0	7,54			H_3PO_4	0	2,15	7,18	
	0	1,96				1B		6,34	11,3
$HClO_2$	1A	1,61				1A	1,68		
	0	-1,58			H_2S	0	6,98	12,6	
$HClO_4$	0	9,21				1A	6,90	13,48	
HCN	2A	8,52			H_2SO_3	0	1,845	7,30	
	0	-0,8	6,50			1A	1,62		
$H_2C_2O_4$	1A	-0,7	5,90			3A	2,03		
	3A				H_2SO_4	0		1,99	
						1A		1,12	
$HF = H^+ + F^-$	0	3,18			$H_2S_2O_3$	0	0,60	1,72	
	1A	2,95							
	3A	3,29			$HSCN$	0	-1,84		
$H_4Fe(CN)_6$	0	2,30	4,28			3A	-0,70		
	1C	0,49	2,33		H_2SeO_3	0	2,75	8,50	
						3A	2,24		
HI	0	0,80				3B	2,58	8,00	
HIO_3	0	0,85			H_2SeO_4	0		1,75	
	1A	0,33							
$HMnO_4$	0	-2,25			H_2SiO_3	0	9,91	11,81	
						0,5A	9,46	12,56	
HN_3	0	4,64				3A	9,43	12,71	
	1A	4,44							
	3A	4,78							
HNO_2	0	3,148							
	1A	2,87							
HNO_3	0	-1,43							

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Kwasy organiczne									
$HCOOH$	0	3,75			malonowy	0	2,85	5,67	
	3A	3,90			$C_3H_4O_4$				
CH_3COOH	0	4,79			winowy	0	2,89	4,52	
	1A	4,55			$C_4H_6O_4$				
szczawinowy	0	1,25	4,27		fenol	0	9,98		
$H_2C_2O_4$	1A	1,08	3,55		C_6H_5O				
	3,5A	1,26	3,80		cytrynowy	0	3,13	4,76	6,40
chlorocciowy	0	2,86			$C_6H_8O_7$				
	1A	2,66			salicylowy	0	2,97	13,59	
$C_2H_3ClO_2$	3A	3,02			$C_8H_6O_3$				
propionowy	0	4,87			falowy	0	2,95	5,41	
$C_3H_6O_2$	1A	4,66			$C_8H_6O_4$				

* W rozważeniach wodnych CO_2 jedynie kilka procent cząsteczek tego związku ulega reakcji: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$. Jednakże powszechnie używane wartości stałych dysocjacji H_2CO_3 są obliczane przy przyjęciu sumy stężeń molowych rzeczywiste istniejących w roztworze cząsteczek H_2CO_3 i CO_2 za wartość $C_{H_2CO_3}$.

Tabela III

STALE TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW

Podane wartości liczbowe są wartościami logarytmów stałych trwałości kompleksów [1, 2]

o zapisie:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M] \cdot [L]^i}$$

Warunki: T = 298 K, I = 0. Znak "*" oznacza, że I ≠ 0.

Ligand	Kation	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log β_5	log β_6
1	2	3	4	5	6	7	8
CN ⁻	Ag ⁺		20,85	21,80	22,29		
	Zn ²⁺		11,07	16,05	19,62		
	Cd ²⁺	5,18 *	9,60 *	13,92 *	17,11 *		
	Hg ²⁺	17,00	32,75	36,31	38,97		
	Cu ⁺		24,0	29,0	30,5		
OCN ⁻	Ni ²⁺					28,6	17,7
	Co ³⁺						36,9
	Fe ²⁺						43,9
	Fe ³⁺						
S ₂ O ₃ ²⁻	Co ²⁺	1,80	3,06	4,10	5,00		
	Ni ²⁺	1,97	3,53	4,90	6,20		
	Cu ²⁺	2,70	4,71	6,14	7,45		
SO ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,82	13,44	14,13			
	Hg ²⁺		29,86	32,26	33,61		
	Pb ²⁺	6,40	5,13	6,35	7,20		
SCN ⁻	Ag ⁺	5,60	8,68	9,00			
	Fe ³⁺	3,1	5,2	6,2	6,2	6,1	6,0
	Ni ²⁺	1,14 *	1,75 *	1,70 *	2,04 *	9,59 *	9,27 *
	Cu ⁺			9,90	10,09 *		
	Ag ⁺	4,75	8,23	9,45	9,67		
Bi ³⁺	Zn ²⁺	1,57	1,56	1,51	3,02		
	Cd ²⁺	1,74	2,40	1,40	2,91		
	Bi ³⁺	1,25	2,26		3,41		4,23

c.d. tabeli III

1	2	3	4	5	6	7	8
NH ₃	Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
	Co ³⁺	7,3 *	14,0 *	20,1 *	25,7 *	30,8 *	35,2 *
	Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
	Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03		
	Ag ⁺	3,22	7,23	6,74	8,70		
F ⁻	Zn ²⁺	2,18	4,43	5,77	6,56		
	Cd ²⁺	2,51	4,47	18,5 *	19,3 *		
	Hg ²⁺	8,8 *	17,5 *				
Cl ⁻	Mg ²⁺	1,82	9,13	11,97	17,74 *	19,37 *	19,84 *
	Fe ³⁺	5,20	11,15 *	15,00 *			
	Al ³⁺	6,13 *					
Br ⁻	Fe ³⁺	1,48	2,13	1,13	-0,88		
	Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30		
	Cd ²⁺	1,95 *	2,44 *	2,29 *	1,59 *		
	Hg ²⁺	6,74 *	13,22 *	14,17 *	15,22 *		
	Pb ²⁺	1,10	2,26	1,86	0,81		
C ₂ O ₄ ²⁻	Sn ²⁺	1,51	2,24	2,03	1,48		
	Bi ³⁺	2,43 *	4,43 *	5,78 *	6,21 *	6,69 *	
	Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73		
I ⁻	Cd ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93		
	Hg ²⁺	8,94 *	16,88 *	19,15 *	19,90 *		
	Bi ³⁺	2,26 *	4,45 *	6,30 *	7,90 *	9,48 *	9,58 *
	Ag ⁺	1,26 *	2,80 *	13,60	14,05		
	Pb ²⁺	2,28	3,92	3,42 *	3,92 *		
C ₂ O ₄ ²⁻	Cd ²⁺	12,87	23,82	27,49	29,80		
	Hg ²⁺						
	Mn ²⁺	4,00	5,77				
	Cu ²⁺	3,82	5,25				
	Fe ³⁺	6,23	10,27	20,2			
C ₂ O ₄ ²⁻	Zn ²⁺	9,4	16,2				
	Cd ²⁺	4,85	7,55				
	Co ²⁺	4,69	7,15				

ILOCIŻYNY ROZPUSTALNOŚCI

Podane wartości pI_r są ujemnymi wartościami logarytmów iloczynów rozpuszczalności [1, 2] o następującym zapisie:

$$I_{r,K_rA_n} = [K_r^{k_m+p}]^p \cdot [A_n^{k_n-j}]^m, \quad pI_r = -\log I_r.$$

Warunki : T = 298 K, I = 0, Znak "*" oznacza, że I ≠ 0.

Anion	Kation i odpowiednia wartość pI _r									
1	2									
CrO ₄ ²⁻	Ag ⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Tl ⁺			
	11,89	9,93	5,44	8,70	13,75*	4,44*	12,01			
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Ag ⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺			
	44,07	17,38	14,74*	15,89*	40,52*	12,10*	14,89*			
	Pb ²⁺	Zn ²⁺								
	18,02	15,68								
CN ⁻	Ag ⁺	Cu ⁺	Hg ₂ ²⁺	Zn ²⁺						
	15,64	19,49	39,3	12,59						
SCN ⁻	Ag ⁺	Cu ⁺	Hg ₂ ²⁺	Tl ⁺						
	12,00	14,32*	19,84	3,77						
CO ₃ ²⁻	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Hg ₂ ²⁺			
	11,09	8,69	8,41	12,00	9,98	10,46	16,05			
	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Zn ²⁺					
	4,05	8,18	13,13*	9,28	10,84					
NO ₂ ⁻	Ag ⁺									
	3,80									
PO ₄ ³⁻	Ag ⁺	Al ³⁺	BaH ³⁺	Bi ³⁺	Ca ²⁺	CaH ³⁺	Fe ³⁺			
	19,89	18,24	7,24	22,89	26,0	6,66	21,89			
	Hg ₂ H ³⁺	Mg ²⁺	MgH ³⁺	MgK ³⁺	MgNH ₄ ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺			
	12,50	25,20	5,82	10,62	13,15	42,10	32,04			
AsO ₄ ³⁻	Ag ⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Bi ³⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺			
	22,0	15,80	50,11	9,36	18,17	32,66	28,12			
	Cu ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺			
	20,11	35,12	20,24	19,68	28,72	25,51	35,39			

1	2							
AsO ₄ ³⁻	Sr ²⁺	Zn ²⁺						
	18,09	27,89						
S ²⁻	Ag ⁺	Bi ³⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺ (α)	Co ²⁺ (β)	Cu ⁺	Cu ²⁺	
	49,2	97,0	26,1	20,4	24,7	47,6	35,2	
	Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺ (α)	Ni ²⁺ (β)	Ni ²⁺ (γ)	
	czarny	czerny						
	51,8	52,4	17,2	9,6	18,5	24,0	25,7	
	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Tl ⁺	Zn ²⁺ (α)	Zn ²⁺ (β)			
	26,6	25,9	20,3	23,8	21,6			

$S_2O_3^{2-}$	Tl^+										
	6,70										
SO_3^{2-}	Ag^+										
	13,82										
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}						
	9,77	4,37	6,17	7,78	6,49						
F^-	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Li^+	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}					
	5,98	10,40	2,77	8,19	7,57	8,61					
Cl^-	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Tl^+							
	9,75	17,88	4,79	3,76							
Br^-	Ag^+	Cu^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Tl^+						
	12,28	8,28	22,24	4,41	5,47						
BrO_3^-	Ag^+	Tl^+									
	4,26	3,78									
I^-	Ag^+	Cu^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Tl^+						
	16,08	11,96	28,35	8,15	7,19						
IO_3^-	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Tl^+				
	7,52	8,82	6,15	7,13	12,58	6,48	5,51				
$C_2O_4^{2-}$	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}				
	11,0	6,8	8,6	7,8	13,0	10,5	7,3				
	Zn^{2+}										
	8,9										

Tabela V

STALE RÓWNOWAGOWE UKŁADÓW KATION-JON WODOROTLENOWY

Oznaczenia i symbole analogiczne jak w tabelach III i IV [1, 2].
Warunki: T = 298 K, I = const.

Kation	Siła jonowa	Forma osadu	pH	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4
1	2	3	4	5	6	7	8
Li^+	0			0,18			
	3A			-0,18			
Na^+	0			-0,70			
Ti^+	0			0,48			
Ag^+	0	Ag_2O	7,71	2,30	3,55	4,77	
	1A	Ag_2O	7,29	3,02	4,69		
	3A	Ag_2O	7,45	3,60			
Ca^{2+}	0		5,03	1,2			
	0			0,82			
Sr^{2+}	3A			-0,23			
	0			0,64			
Ba^{2+}	3A			0,00			
Cd^{2+}	0	świeży	13,55	6,08	8,70	8,38	8,42
	0	stary	14,20	6,08	8,70	8,38	8,42
	3A	$\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$	14,41	4,3	7,7	10,3	12,0
Co^{2+}	0	świeży	14,8	4,15	9,25	10,5	
	0	stary	15,7	4,15	9,25	10,5	
	1A			3,89			
Cu^{2+}	0	uwodniony	18,7	6,0	13,18	14,42	14,56
	0	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	19,32	6,0	13,18	14,42	14,56
Fe^{2+}	0	świeży	15,82	6,39			
	0	stary	15,1	6,5			
	1A			7,06		10,0	9,6
Hg_2^{2+}	0	HgO	25,4	10,2	21,8	20,9	
	3A	HgO	26,0	10,99	22,28		
Mg^{2+}	0	aktywny	9,2	2,6			
	0	trwały	10,95	2,6			
	3B			1,8			

1	2	3	4	5	6	7	8
Mn^{2+}	0		12,72	3,41		7,8	
Ni^{2+}	0	świeży	14,7	4,14	10,2	13,0	
	0	stary	17,2	4,14	10,2	13,0	
	1A			4,04			
Pb^{2+}	0	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	16,8	7,82	10,88	13,94	
	1D			6,9	10,8	13,3	
	3A			6,3	10,90	13,66	
Sn^{2+}	0		28,1	11,93	20,94	25,39	
	3A			10,1			
Zn^{2+}	0	bezpostaciowy	15,52	5,04		14,23	15,49
	0	$\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$	16,47	5,04		14,23	15,49
	1A		16,76	6,31	11,19	14,31	17,70
	3A				8,34	13,83	18,16
Al^{3+}	0	bezpostaciowy	32,34	8,98	19,36	27,0	32,43
	0	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	33,45	8,98	19,36	27,0	32,43
Cr^{3+}	0	uwodniony	30,21	10,05	18,5		
	1D	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	37,40	9,39			
Fe^{3+}	0	świeży	38,6	11,83	21,7		
	1A			11,02	21,68		
	3A	bezpostaciowy	39,11	11,17	22,13		
NH_4^+ *	0			4,75			
	1A			4,33			
	2A			4,40			
jon aniliny $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ *	1D			9,11			
jon pirydyny $\text{C}_5\text{H}_6\text{NH}^+$ *	0			8,82			

* W roztworach wodnych NH_3 jedynie kilka procent molowych cząstek tego związku ulega reakcji: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$. Jednakże używane powszechnie wartości stałych dysocjacji NH_4OH są obliczane przy przyjęciu sumy stężeń molowych trzeczywiście istniejących w roztworze cząstek NH_4OH i NH_3 za wartość $\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}$. Takie samo założenie przyjęto dla aniliny i pirydyny.

SPIS TREŚCI

Rozdział 1 ZASADY OBLICZEŃ

1.1. JEDNOSTKI SI	3
1.2. DOKŁADNOŚĆ OBLICZEŃ	3
1.3. ZADANIA	5

Rozdział 2

RÓWNANIA REAKCJI UTLENIANIA I REDUKCJI

2.1. POJĘCIA PODSTAWOWE I KLASYFIKACJA REAKCJI REDOX	7
2.2. DOBÓR WSPÓŁCZYNNIKÓW W RÓWNANIACH REAKCJI REDOX	8
2.2.1. Metoda "względniania stopni utlenienia"	8
2.2.2. Reguły określania stopnia utlenienia	10
2.2.3. Metoda "reakcji połówkowych"	11
2.3. PRZYKŁADY	13
2.3.1. Dobieranie współczynników w równaniach zwykłych reakcji redox	13
2.3.2. Dobieranie współczynników w równaniach reakcji dysproporcjonowania	23
2.4. ZADANIA	24

Rozdział 3

OBLICZANIE STEŻEŃ CZĄSTECZEK I JONÓW W CIAŁACH STAŁYCH, CIECZACH I GAZACH

3.1. DEFINICJA JEDNOSTEK PODSTAWOWYCH	30
3.1.1. Ułamek wagowy (masowy). Procent wagowy (masowy)	30
3.1.2. Steżenie molowe	30
3.1.3. Ułamek molowy. Procent molowy i objętościowy	31
3.1.4. pch. pel	31
3.1.5. Steżenie molalne	32
3.2. PRZYKŁADY	32
3.3. ZADANIA	36
3.4. PRZELICZANIE STEŻEŃ WYRAŻONYCH W RÓŻNYCH JEDNOSTKACH	41
3.5. PRZYKŁADY	41
3.6. ZADANIA	45
3.7. ROZCIENIANIE ROZTWORÓW. MIESZANIE ROZTWORÓW O RÓŻNYCH STEŻENIACH	47
3.8. PRZYKŁADY	48
3.9. ZADANIA	53

Rozdział 4

PRAWA GAZOWE

4.1. RÓWNANIE STANU GAZU	58
4.2. MIESZANINY GAZOWE	58
4.3. PRZYKŁADY	60
4.4. ZADANIA	61

Rozdział 5

STECHIOMETRIA

5.1. OBLICZENIA MAS SKŁADNIKÓW ZWIĄZKÓW, MAS REAGENTÓW I MAS ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH REAGENTY	74
5.2. PRZYKŁADY	75

5.3. ZADANIA	82
5.4. OBLICZENIA LICZNOŚCI I OBJĘTOŚCI REAGENTÓW ORAZ OBJĘTOŚCI ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH REAGENTY	86
5.5. PRZYKŁADY	87
5.6. ZADANIA	89

Rozdział 6 STAN RÓWNOWAGI W UKŁADACH GAZOWYCH

6.1. STOPIEŃ PRZEREAGOWANIA	94
6.2. STAŁA RÓWNOWAGI	94
6.3. PRZYKŁADY	95
6.4. ZADANIA	99

Rozdział 7 ZBIÓR ZADAŃ SPRAWDZAJĄCYCH I

Rozdział 8 DYSOCJACJA ELEKTROLITÓW. AKTYWNOŚĆ

8.1. STAŁA RÓWNOWAGI REAKCJI DYSOCJACJI ELEKTROLITYCZNEJ	116
8.2. IŁOCZYŃ JONOWY WODY	117
8.3. PRZYKŁADY	122
8.5. ZADANIA	124

Rozdział 9

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SŁABYCH ELEKTROLITÓW W OBECNOŚCI INNYCH KWASÓW I ZASAD

9.1. DYSOCJACJA ELEKTROLITÓW SŁABYCH W OBECNOŚCI MOCNYCH KWASÓW lub ZASAD	134
9.2. DYSOCJACJA KWASÓW WIELOZASADOWYCH	134
9.3. PRZYKŁADY	137
9.4. ZADANIA	140

Rozdział 10

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH BUFOROWYCH

10.1. OKREŚLENIE BUFORU. pch i POTĘMNOŚĆ BUFORU	153
10.2. PRZYKŁADY	153
10.3. ZADANIA	156

Rozdział 11

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SOLI SŁABYCH KWASÓW lub ZASAD

11.1. HYDROLIZA SOLI TYPU BX i MA (NH_4Cl , NaCN)	167
11.2. HYDROLIZA SOLI TYPU BX_m i M_nA (AlCl_3 , Na_2CO_3)	169
11.3. PRZYKŁADY	170
11.4. ZADANIA	172
11.5. HYDROLIZA SOLI TYPU BA (NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)	176
11.6. HYDROLIZA WODROSOLI TYPU MHA (NaHCO_3 , NaH_2PO_4)	178
11.7. PRZYKŁADY	179
11.8. ZADANIA	181

Rozdział 12	
RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SOLI SŁABO ROZPUSTNIALNYCH	187
12.1. IIOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI	187
12.2. ROZPUSZCZALNOŚĆ ZWIĄZKÓW SŁABO ROZPUSZCZALNYCH W CZYSTEJ WODZIE	188
12.3. ROZPUSZCZALNOŚĆ ZWIĄZKÓW SŁABO ROZPUSZCZALNYCH W ROZTWORACH ZAWIERAJĄCYCH INNE ELEKTROLITY	189
12.4. PRZYKŁADY	190
12.5. ZADANIA	198
Rozdział 13	
RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH SOLI SŁABO ROZPUSZCZALNYCH, KTÓRYCH JONY ULEGĄJĄ HYDROLIZIE	201
13.1. ROZPUSZCZALNOŚĆ A pH ROZTWORU	201
13.2. SIARKOWODÓR I SIARCZKI	206
13.3. INNE CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA ROZPUSZCZALNOŚĆ	207
13.4. PRZYKŁADY	207
13.5. ZADANIA	214
Rozdział 14	
RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH KOMPLEKSÓW	217
14.1. OBLICZENIA STĘŻEŃ JONÓW I CZĄSTECZEK W ROZTWORACH KOMPLEKSÓW	218
14.2. PRZYKŁADY	220
14.3. ZADANIA	228
Rozdział 15	
ZBIÓR ZADAŃ SPRAWDZAJĄCYCH II	231
LITERATURA	235
ODPOWIEDZI DO ZADAŃ	236
TABELE	249

Tabela przedrostków

Przedrostek	Znaczenie	Oznaczenie
tera	10^{12}	T
giga	10^9	G
mega	10^6	M
kilo	10^3	k
hekto	10^2	h
deka	10^1	da
decy	10^{-1}	d
centy	10^{-2}	c
milili	10^{-3}	m
mikro	10^{-6}	μ
nano	10^{-9}	n
piko	10^{-12}	p
femto	10^{-15}	f
atto	10^{-18}	a

Logarytmy dziesiętne

Oblisczanie logarytmu:

$$\log a = x$$

$$\text{np. } \log 0,03538 = -1,4512$$

Oblisczanie liczby logarytmowanej:

$$a = 10^x$$

$$\text{np. } \log a = -3,2785$$

$$a = 10^{3,2785} = 5,266 \cdot 10^4$$

Właściwości:

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

$$\log(a/b) = \log a - \log b$$

$$\log a^{\pm x} = \pm x \cdot \log a$$

$$\log a^{\pm 1/x} = \pm (1/x) \cdot \log a$$

Działania na potęgach

$$\frac{a^x}{a^y} = a^x \cdot b^{-y}$$

$$(a \cdot b)^x = a^x \cdot b^x$$

$$\frac{a^x}{a^y} = a^x \cdot y$$

$$\left(\frac{a}{b}\right)^x = a^x \cdot b^{-x}$$

$$\sqrt{x} = a^{\frac{1}{x}}$$

