

SEM. III - CHEMIA ZAKRES PODSTAWOWY LO

Dział IV. Reakcje utleniania-redukcji. Elektrochemia.

1. Stopnie utlenienia pierwiastków chemicznych.

Stopniem utlenienia nazywa się liczbę ładunków elementarnych, które miałyby dany atom, gdyby wszystkie wiązania w cząsteczce były w pełni jonowe.

Każdemu atomowi w cząsteczce można przypisać stopień utlenienia. Zapisuje się go cyframi rzymskimi poprzedzonymi znakiem + lub – i umieszczonymi nad symbolem pierwiastka. Najprościej jest określić stopień utlenienia dla związków o budowie jonowej, czyli tworzących sieć krystaliczną. Na przykład w sieci chlorku sodu występują jony Na^+ i Cl^- . Można zatem powiedzieć, że ładunek jonu sodu wynosi +1, a jonu chlorkowego -1. Takie same są również wartości stopni utlenienia: sód ma stopień utlenienia I, a chlor ma stopień utlenienia –I.

Stopnie utlenienia dla atomów tworzących cząsteczkę o wiązaniach kowalencyjnych spolaryzowanych określamy przyjmując dla uproszczenia, że mają one budowę jonową. Dla tego na przykład w cząsteczce chlorowodoru atom chloru traktuje się jako jon ujemny (stopień utlenienia –I), a tom wodoru jako jon dodatni (stopień utlenienia I).

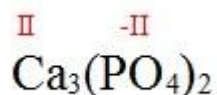
W przypadku związków składających się z większej liczby atomów, stosuje się reguły ułatwiające określenie stopnia utlenienia:

1. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów w cząsteczce równa jest 0, a w jonie równa jest jego ładunkowi.
2. Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym równy jest 0, niezależnie od liczby atomów w cząsteczce (np. N_2 , O_2 , O_3).
3. Fluor we wszystkich związkach ma stopień utlenienia równy –I.
4. Stopień utlenienia tlenu w związkach wynosi –II, z wyjątkiem nadtlenków, w których przyjmuje wartość –I (np. H_2O_2) i fluorku tlenku, w którym stopień utlenienia tlenu wynosi +II.
5. Stopień utlenienia wodoru w związkach jest równy +I, z wyjątkiem wodorków metali, w których wynosi on –I (np. NaH , CaH_2).
6. Metale przyjmują tylko dodatnie stopnie utlenienia (litowce w związkach mają stopień utlenienia równy +I, a berylowce +II).

Dla przykładu spróbujmy obliczyć stopień utlenienia pierwiastków w fosforanie (V) wapnia - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

- Odnosząc się do podanych reguł od razu można przyjąć, że wapń jako pierwiastek należący do grupy berylowców będzie miał stopień utlenienia równy +II zaś stopień

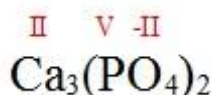
utlenienia tlenu jest równy -II.



- Znając stopnie utlenia dwóch pierwiastków możemy obliczyć stopień utlenienia fosforu, oznaczmy go jako x
- Wiedząc, że suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki równa jest 0, możemy zapisać równanie:

$$\begin{aligned}3 * (\text{II}) + 2 * x + 8 * (-\text{II}) &= 0 \\6 + 2x - 16 &= 0 \\2x &= 10 \\x &= 5\end{aligned}$$

- Zatem stopień utlenienia fosforu jest równy V



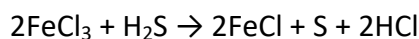
Podane reguły pozwalają jednoznacznie obliczyć stopień utlenienia prostych związków nieorganicznych. W przypadku związków organicznych przyjmuje się, że elektrony wiążące dwa atomy różnych pierwiastków należą do pierwiastka bardziej elektroujemnego, natomiast elektrony wiążące dwa takie same atomy przydziela się po połowie do każdego z atomów. W chemii organicznej jednak pojęcie stopnia utlenienia jest mniej przydatne, dlatego też nie ma potrzeby rozszerzania podanych wyżej reguł.

2. Utleniacz, reduktor, reakcje utleniania i redukcji.

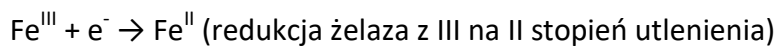
Reakcje utleniania-redukcji (reakcje redoks, oksydacyjno-redukcyjne) to reakcje chemiczne, podczas których dochodzi od **przeniesienia elektronów** z jednego reagenta na drugi, co z kolei prowadzi do **zmiany stopnia utlenienia** niektórych atomów lub jonów biorących udział w reakcji.

Podczas reakcji redoks **zachodzą dwa uzupełniające się procesy** – **redukcja**, czyli pobieranie elektronów (obniżenie stopnia utlenienia) oraz **utlenienie**, czyli oddawanie elektronów (podwyższenie stopnia utlenienia). Każdej reakcji utleniania towarzyszy reakcja redukcji i odwrotnie.

Przykładem reakcji redoks jest:



Każdą z reakcji da się rozpisać na tzw. równania półokowe, które obrazują ruch elektronów pomiędzy atomami reagentów:

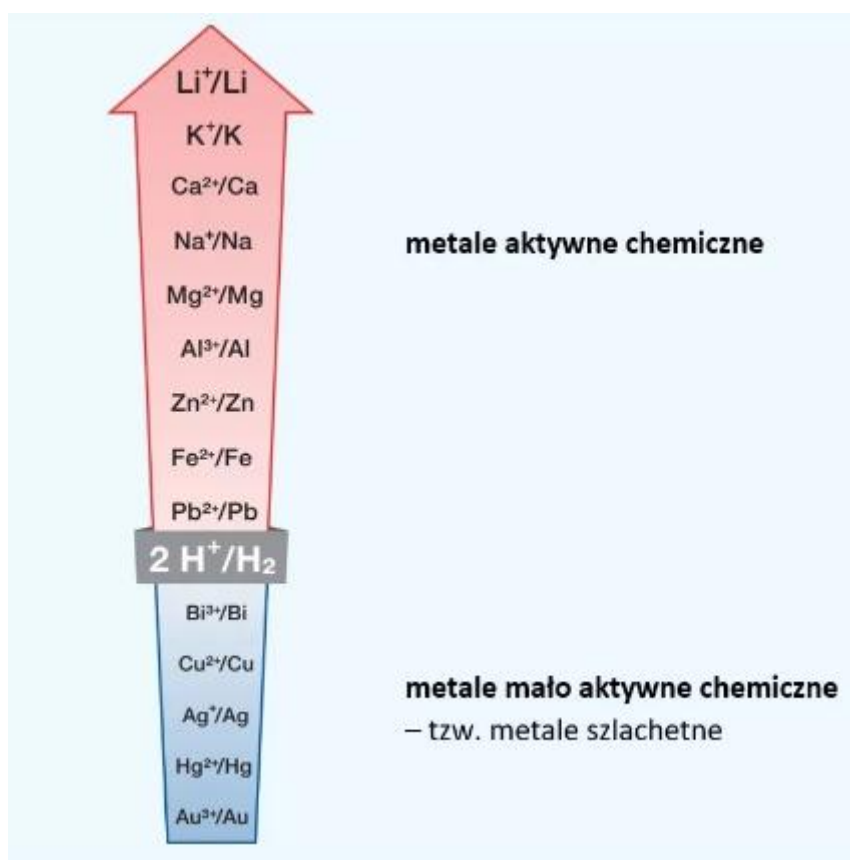


Bilansowanie reakcji redoks polega na rozpisaniu reakcji półkowych. Równania półkowe należy zapisać tak, aby sumy stopni utlenienia były po obu stronach sobie równe - robi się to przez dopisanie po odpowiedniej stronie równania odpowiedniej liczby elektronów (e^-).

Reagent, który przyjmuje elektrony (jest akceptorem elektronów) nazywany jest **utleniaczem**, natomiast ten oddający (będący donorem elektronów) określany jest **reduktorem**.

3. Szereg aktywności chemicznej metali

Szereg aktywności chemicznej metali, to szereg, w którym metale ułożone są według wzrastającej aktywności chemicznej, czyli od najmniej aktywnego chemicznie metalu do najbardziej aktywnego. Oprócz metali w szeregu aktywności chemicznej znajduje się także wódór, który jest punktem odniesienia.



Im bardziej na początku w szeregu aktywności znajduje się dany metal, tym jest bardziej aktywny chemicznie, łatwiej się utlenia, czyli jest silniejszym [reduktorem](#).

Im bardziej na końcu w szeregu aktywności znajduje się dany metal, tym jest mniej aktywny chemicznie, łatwiej się redukuje, czyli jest silniejszym [utleniaczem](#).

W szeregu aktywności metali występuje wodór, który zaliczany jest do niemetali. Wodór dzieli szereg aktywności metali na dwie części. Metale, znajdujące się w części nad wodorem (kolor różowy) będą wypierać wodór z kwasów, natomiast metale, znajdujące się w drugiej części (kolor niebieski) nie mają takich właściwości.

4. Ogniwo galwaniczne

Elektrochemia to dział chemii, który bada elektryczne właściwości związków chemicznych oraz elektryczne skutki reakcji chemicznych. Elektrochemia zajmuje się przede wszystkim procesami chemicznymi, które towarzyszą przepływowi prądu przez [elektrolit](#) (tj. stop lub roztwór związku zdolnego do dysocjacji), procesami transportu w elektrolitach, [różnicami potencjałów elektrycznych](#) na granicach faz, ogniwami elektrochemicznymi czy kinetyką procesów elektrodowych.

Do podstawowych pojęć z zakresu elektrochemii należą:

Ogniwo to układ elektrochemiczny, w którym energia chemiczna przekształcana jest w energię elektryczną. Ogniwo zbudowane jest z dwóch różnych półogniw, które po połączeniu za pomocą przewodnika metalicznego wywołują przepływ elektronów.

Półogniwo to przewodnik metaliczny zanurzony w roztworze elektrolitu lub innym środowisku umożliwiającym przepływ ładunku przez granicę faz półogniwa - półogniwo to układ co najmniej dwufazowy. Fazą metaliczną półogniwa jest **elektroda**. **Anoda** to elektroda ujemna, na której przebiega proces utleniania tj. oddawania elektronów. **Katoda** to elektroda dodatnia, na której zachodzi proces redukcji tj. przyjmowania elektronów.

Klucz elektrolityczny to rodzaj półprzepuszczalnej przegrody lub naczynia (szklanej rurki) wypełnionego elektrolitem, które łączy dwa półogniwa w ogniwo galwaniczne. Klucz elektrolityczny umożliwia przepływ elektronów pomiędzy półogniwami przy jednoczesnym zabezpieczeniu elektrolitów półogniw przed mieszaniem się.

Potencjał półogniwa to [siła elektromotoryczna](#), różnica potencjałów elektrycznych pomiędzy metalem a roztworem elektrolitu w półogniwie. Potencjał zależy od rodzaju metalu, elektrolitu, stężenia elektrolity i temperatury.

Potencjał ogniwa to siła elektromotoryczna, różnica potencjałów dwóch półogniw/elektrod, budujących ogniwo.

Ogniwa odwracalne to takie, w których reakcje chemiczne przebiegają odwracalnie. Dzięki temu możliwe jest zregenerowanie ogniwa przez przepuszczenie przez nie prądu stałego.

SEM to siła elektromotoryczna, która jest różnicą potencjałów elektrod w ogniwie otwartym (niepracującym).

Reakcje zachodzące w półogniwach ogniwa galwanicznego.

Ogniwo galwaniczne jest układem dwóch półogniw, połączonych ze sobą za pomocą klucza elektrolitycznego, dzięki któremu możliwy jest przepływ jonów, wyrównujący różnicę ładunków. Odpowiada on za przekazywanie elektronów. Źródłem prądu elektrycznego w ogniwie są reakcje redukcji i utlenienia.

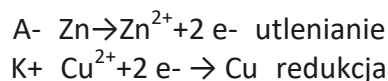
Jednym z pierwszych ogniw było ogniwo Daniella, w którym na anodzie zachodzi utlenianie cynku. Jony Zn^{2+} przechodzą do roztworu, natomiast elektrony wędrują do katody, gdzie zachodzi redukcja jonów Cu^{2+} . Przez klucz elektrolityczny przemieszczają się jony przeciwnego znaku (SO_4^{2-}), w celu wyrównania powstającej różnicy ładunków. Schemat ogniwa można zapisać następująco:



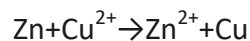
lub



Reakcje zachodzące na elektrodach można zapisać równaniami:



Sumarycznie, procesy zachodzące w ogniwie, można przedstawić równaniem:



Dział V. Roztwory

1. Rodzaje roztworów

Roztwór - mieszanina jednorodna (homogeniczna), składająca się z rozpuszczalnika (fazy rozpraszającej) oraz co najmniej jednej substancji rozpuszczonej (fazy rozproszonej).

Ze względu na stan skupienia **roztwory dzielimy na:**

- **stałe** (np. stopy metali, szkło),
- **ciekłe** (np. mleko, ocet)
- **gazowe** (np. powietrze).

Najczęściej mamy do czynienia z roztworami w stanie ciekłym, wśród których większość roztworów stanowią roztwory wodne (woda jako rozpuszczalnik).

Rodzaje roztworów

a) **Roztwór nasycony** – to taki roztwór, w którym w danej temperaturze nie można rozpuścić więcej substancji.

b) **Roztwór nienasycony** – otrzymamy wówczas, gdy w 100 g wody o danej temperaturze można by jeszcze rozpuścić daną substancję.

c) **Roztwór stężony** – roztwór, w którym ilość substancji rozpuszczonej w stosunku do rozpuszczalnika wynosi kilkadziesiąt procent.

d) **Roztwór rozcieńczony** – roztwór, w którym ilość rozpuszczalnika jest znacznie większa od substancji rozpuszczonej.

Ze względu na wielkość cząsteczek substancji rozpuszczonej roztwory dzielimy na roztwory właściwe i koloidalne.

Roztwory właściwe (rzeczywiste) - średnica cząsteczek fazy rozproszonej (substancji rozpuszczonej) nie przekracza 10^{-9} m (1 nm), np. sól z wodą, woda z sokiem.

Roztwory koloidalne - średnica cząsteczek fazy rozproszonej jest rzędu $10^{-9} \div 10^{-7}$ m (1÷100 nm), np. mgła (fazą rozproszoną jest ciecz, fazą rozpraszającą jest gaz; są to cząsteczki wody rozproszone w powietrzu), piana (fazą rozproszoną jest gaz, fazą rozpraszającą jest ciecz), dym (fazą rozproszoną jest ciało stałe, fazą rozpraszającą jest gaz; cząsteczki stałych zanieczyszczeń rozproszone w powietrzu).

Dla roztworów koloidalnych możemy zaobserwować **efekt Tyndalla**, polegający na rozpraszaniu światła na dużych cząsteczkach koloidów (efekt widoczny w postaci smugi, np. między projektorem a ekranem w kinie) oraz **ruchy Browna** - ciągłe, chaotyczne ruchy cząsteczek fazy rozproszonej w cieczy lub w gazie.

Zawiesiny - układy, w których cząsteczki fazy rozproszonej mają dużą masę i średnicę większą od 10^{-7} m (100 nm), w związku z tym opadają na dno tworząc osad, np. kreda w wodzie. **Zawiesiny jako układy nietrwałe nie należą do roztworów.**

2. Rozpuszczalność substancji

ROZPUSZCZALNOŚĆ - Jest to ilość gramów, jaką można rozpuścić w 100 g rozpuszczalnika w danej temperaturze i pod stałym ciśnieniem aby uzyskać roztwór nasycony. 2. Krzywa rozpuszczalności Rozpuszczalność jest cechą charakterystyczną danej substancji. Zależność

między rozpuszczalnością a temperaturą można przedstawić za pomocą krzywej rozpuszczalności.

Rozpuszczalność substancji zależy od:

- a) rodzaju substancji rozpuszczanej;
- b) rodzaju rozpuszczalnika;
- c) temperatury- wraz ze wzrostem temperatury rośnie rozpuszczalność ciał stałych (są wyjątki !), natomiast rozpuszczalność gazów maleje;
- d) ciśnienia- wraz ze wzrostem ciśnienia rośnie rozpuszczalność gazów;

Szybkość rozpuszczania się danej substancji zależy od:

- a) temperatury – im wyższa temperatura tym większa jest energia cząstek i częściej się zderzają ze sobą
- b) mieszania mechanicznego – ułatwia mieszanie się cząsteczek
- c) rozdrobnienia substancji rozpuszczanej – ułatwia wnikanie cząsteczek wody między jony rozpuszczającej się substancji

3. Stężenie procentowe roztworu

Stężenie procentowe mówi o tym, ile gramów danej substancji znajdują się w 100 gramach roztworu. Zależność tę przedstawia wzór:

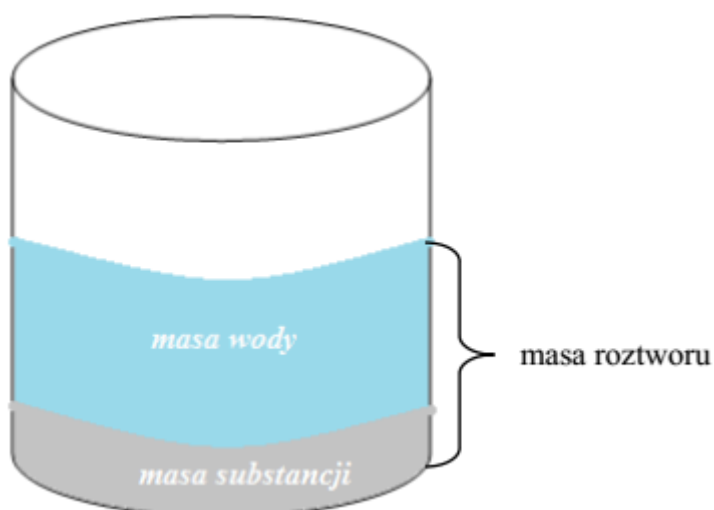
$$C_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

C_p – stężenie procentowe

m_s – masa substancji

m_r – masa roztworu

Masę roztworu najczęściej rozumiemy jako masę wody + masę substancji w niej rozpuszczonej.



Oczywiście przedstawiony rysunek jest tylko schematyczny, ponieważ w rzeczywistości nie można tak dokładnie oddzielić masy wody i masy substancji. Powodem tego jest to, że roztwór jest mieszaniną homogeniczną, w której substancję są bardzo dokładnie ze sobą wymieszane i nie można ich rozdzielić gołym okiem.

Wracając do wzoru na stężenie procentowe, mając dokładne dane, czyli masę substancji i masę roztworu w prosty sposób możemy policzyć stężenie procentowe takiej substancji. Niewiele trudniej będzie je obliczyć, jeśli w zadaniu będzie podana tylko masa substancji i masa wody, ponieważ masę roztworu obliczymy sumując te dane ze sobą.

Często w życiu codziennym spotykamy się z substancjami, które są roztworami o określonym stężeniu. Na przykład woda utleniona jest 3-procentowym roztworem. Oznacza to, że na 3 gramy substancji H_2O_2 przypada 100 gram roztworu.

Wzór na stężenie procentowe, możemy w zależności od tego, co chcemy policzyć odpowiednio przekształcać. W ten sposób możemy policzyć:

- masę substancji, mając dane stężenie procentowe i masę roztworu:

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

- masę roztworu, mając dane stężenie procentowe i masę substancji:

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

Przykład:

Obliczmy masę wodorotlenku sodu zawartą w roztworze o masie 400g, którego stężenie procentowe wynosi 12%.

Na początek warto zastanowić się nad tym przykładem nie korzystając ze wzorów. Wiemy, że stężenie procentowe wynosi 12%, a zatem w każdych 100 gramach roztworu znajduje się 12 gram wodorotlenku sodu. Łatwo zatem policzyć korzystając z proporcji ile gramów wodorotlenku sodu znajduje się w 400 gramach roztworu:

12 gram wodorotlenku sodu — 100 gram roztworu

x gram wodorotlenku sodu — 400 gram roztworu

$$x = (12g \cdot 400g)/100g = 48g \text{ wodorotlenku sodu}$$

Taki sam wynik otrzymamy, korzystając ze wzoru na masę substancji:

$$m_s = \frac{C_p \cdot m_r}{100\%} \quad m_s = (12\% \cdot 400g)/100\% = 48g$$

Odpowiedź:

400 g roztworu o stężeniu procentowym równym 12% zawiera 48 gram wodorotlenku sodu.

4. Stężenie molowe roztworu

Def: Stężenie molowe wyraża się jako stosunek liczby moli substancji rozpuszczonej do objętości roztworu lub stężenie molowe jest to ilość moli substancji rozpuszczonej w 1 dm³ roztworu.

Stężenie molowe jest jednym z wielu sposobów wyrażania stężeń roztworów, stosuje się go najczęściej do wyrażenia stężeń roztworów ciekłych, a definiuje się w następujący sposób:

Stężenie to zależy od temperatury, ponieważ objętość roztworu zmienia się z temperaturą.

Wzory:

$$C_m = \frac{n}{V_r}$$

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

Oznaczenia:

C_m - stężenie molowe [mol/dm³]

n - liczba moli [mol]

V_r - objętość roztworu [dm³]

m_s - masa substancji [g]

M - masa molowa substancji [g/mol]

Zadania obliczeniowe ze stężenia molowego możemy obliczać na dwa sposoby:

a) Używając proporcji (na podstawie definicji).

b) Wykorzystując wzory.

PRZYKŁAD 1.

Oblicz stężenie molowe 100 cm³ roztworu, w którym znajduje się 0,2 mola NaOH.

ROZWIĄZANIE:

DANE:

$n = 0,2$ mol;

$V_r = 100 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ dm}^3$.

SZUKANE:

$C_m = ?$.

OBLICZENIA:

A)

Obliczamy stężenie molowe (C_m).

0,2 mol(s) ----- 0,1 dm³(r)

X mol(s) ----- 1 dm³(r) \Rightarrow z def. C_m

 $X = (0,2 \cdot 1) / 0,1 = 2 \Rightarrow C_m$

$C_m = \underline{\underline{2 \text{ [mol/dm}^3\text{]}}}$

B)

Obliczamy stężenie molowe (C_m).

ODPOWIEDŹ:

Stężenie molowe tego roztworu wynosi 2 mol/dm³.

PRZYKŁAD 3.

Oblicz stężenie molowe 500 cm³ roztworu, w którym rozpuszczono 20 g NaOH.

ROZWIĄZANIE:

DANE:

$$m_s = 20 \text{ g};$$

$$V_r = 500 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ dm}^3.$$

SZUKANE:

$$C_m = ?.$$

OBLICZENIA:

Korzystając z układu okresowego pierwiastków (UOP) lub tablic chemicznych, szukamy masę molową NaOH.

$$M_{\text{NaOH}} = 23,0 + 16,0 + 1,0 = 40 \text{ [g/mol]}$$

A)

Obliczamy liczbę moli (n).

$$1 \text{ mol(s)} \text{ ----- } 40 \text{ g(s)}$$

$$n \text{ mol(s)} \text{ ----- } 20 \text{ g(s)}$$

$$n = 20/40 = 0,5 \text{ mol}$$

Obliczamy stężenie molowe (C_m).

$$0,5 \text{ mol(s)} \text{ ----- } 0,5 \text{ dm}^3(\text{r})$$

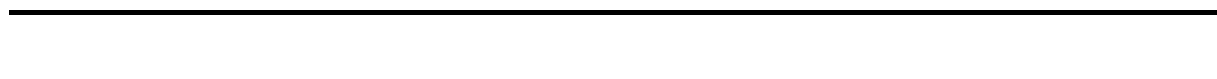
$$X \text{ mol(s)} \text{ ----- } 1 \text{ dm}^3(\text{r})$$

$$X = 0,5 \cdot 10,5 = 1 \text{ mol} \Rightarrow C_m = 0,5 \cdot 10,5 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$C_m = 1 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$$

ODPOWIEDŹ:

Stężenie molowe tego roztworu wynosi 1 mol/dm³.



PRZYKŁAD 4.

Oblicz stężenie molowe roztworu, powstałego po rozpuszczeniu 425 g NaCl w 1,5 dm³ wody. Gęstość roztworu końcowego wynosi 1,18 g/cm³, a masa molowa NaCl = 58 g/mol.

ROZWIĄZANIE:

DANE:

$$M_{\text{NaCl}} = 58 \text{ g/mol};$$

$$d = 1,18 \text{ g/cm}^3;$$

$$m_s = 425 \text{ g};$$

$$V_{\text{wody}} = 1,5 \text{ dm}^3.$$

SZUKANE:

$$C_m = ?.$$

OBLICZENIA:

A)

Obliczamy liczbę moli NaCl (n).

$$1 \text{ mol(s)} \text{ ----- } 58 \text{ g(s)}$$

$$n \text{ mol(s)} \text{ ----- } 425 \text{ g(s)}$$

$$n = 425/58 = 7,33 \text{ mol}$$

Obliczamy masę roztworu (m_r).

Jeśli nie podano w treści zadania, gęstość wody przyjmujemy $1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow m_w = 1500 \text{ g}$.

$$m_r = m_s + m_w$$

$$m_r = 425 + 1500 = 1925 \text{ g}$$

Obliczamy objętość roztworu (V_r).

$$1,18 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ cm}^3$$

$$1925 \text{ g} \text{ ----- } V_r$$

$$V_r = 1925/1,18 = 1631,4 \text{ cm}^3 = 1,631 \text{ dm}^3$$

Obliczamy stężenie molowe (C_m).

$$7,33 \text{ mol(s)} \text{ ----- } 1,631 \text{ dm}^3(\text{r})$$

$$X \text{ mol(s)} \text{ ----- } 1,000 \text{ dm}^3(\text{r}) \Rightarrow \text{z def. } C_m$$

$$X = (7,33 \cdot 1)/1,631 = 4,49 \Rightarrow C_m$$

$$C_m = \underline{\underline{4,49 \text{ [mol/dm}^3\text{]}}}$$

5. Zmiana stężenia roztworów

Można zmieniać stężenie roztworu poprzez jego rozcieńczanie bądź zatężanie. W efekcie rozcieńczania stężenie roztworu maleje, a w wyniku zatężania – rośnie. Roztwór można rozcieńczyć przez dodanie do niego rozpuszczalnika.

Stężenia roztworu można zmieniać poprzez jego rozcieńczenie lub zatężanie.

1. Rozcieńczanie roztworu- obniżenie stężenia roztworu, np. w wyniku dodania do niego rozpuszczalnika albo usuwając z niego substancję rozpuszczoną.

a) rozcieńczanie roztworu poprzez dodanie rozpuszczalnika Podczas dodawania do roztworu kolejnej porcji rozpuszczalnika zwiększa się liczba drobin rozpuszczalnika przypadających na drobiny substancji rozpuszczonej. Tym samym rośnie masa rozpuszczalnika w stosunku do masy substancji rozpuszczonej – stężenie roztworu zmniejsza się.

b) rozcieńczanie roztworu przez usunięcie substancji rozpuszczonej Zabieg ten jest dość trudny do wykonania i możliwy tylko w przypadku stężonych roztworów. Polega on na ochłodzeniu roztworu do temperatury, w której rozpuszczalność substancji rozpuszczonej jest na tyle niska, że następuje

wydzielanie się substancji z roztworu. Po usunięciu wydzielonej substancji roztwór zawiera jej mniej, a jego stężenie procentowe jest niższe od wyjściowego.

2. Zateżnianie roztworu - zwiększenie stężenia roztworu w wyniku dodania do niego dodatkowej ilości substancji rozpuszczonej lub odparowania części rozpuszczalnika. a) poprzez dodanie dodatkowej ilości substancji rozpuszczonej Gdy dodamy do roztworu nową porcję substancji, zwiększa się liczba jej drobin przypadająca na drobiny rozpuszczalnika. Rośnie masa substancji w stosunku do masy rozpuszczalnika- stężenie roztworu zwiększa się. a) poprzez odparowanie rozpuszczalnika Podczas odparowywania rozpuszczalnika z roztworu zmniejsza się liczba drobin rozpuszczalnika przypadających na drobiny substancji rozpuszczonej. Tym samym maleje masa rozpuszczalnika w stosunku do masy substancji rozpuszczonej- stężenie roztworu zwiększa się.

Podczas odparowywania rozpuszczalnika z roztworu zmniejsza się liczba drobin rozpuszczalnika przypadających na drobiny substancji rozpuszczonej. Tym samym maleje masa rozpuszczalnika w stosunku do masy substancji rozpuszczonej- stężenie roztworu zwiększa się. Ćwiczenie 3 Do 450 g roztworu cukru o stężeniu 10% dodano 10 g cukru. Oblicz stężenie procentowe powstałe

3. Stężenie roztworu po zmieszaniu dwóch roztworów tej samej substancji. Stężenie roztworu, który powstanie w wyniku mieszania roztworów tej samej substancji, ale o innych stężeniach, będzie różnić się od stężeń roztworów użytych do mieszania.

REGUŁA KRZYŻOWA – mieszanie roztworów

Klasycznym przykładem problemów stawianych młodym chemikom jest przeliczanie stężeń i mieszanie roztworów. Istnieje tzw. reguła św. Andrzeja, która znacznie ułatwia rozwiązywanie tego typu zadań.

Założmy że mamy dwa roztwory o znanym stężeniu procentowym C_{p1} i C_{p2} , przy czym spełniona jest zależność: $C_{p1} > C_{p2}$ W takim wypadku, gdy mieszamy oba roztwory w dowolnych proporcjach otrzymamy roztwór o stężeniu końcowym C_{px} spełniającym warunek: $C_{p1} > C_{px} > C_{p2}$

Oczywistym jest, że masa wynikowego roztworu m_{rx} będzie się składać z masy poszczególnych roztworów składowych m_{r1} i m_{r2} : $m_{rx} = m_{r1} + m_{r2}$

Podobnie jest z masą substancji rozpuszczonej m_{sx} w roztworze końcowym: $m_{sx} = m_{s1} + m_{s2}$

Po przyjęciu odpowiednich założeń możemy przedstawić graficznie kwadrat rozcieńczeń:



Z grafu wynika treść reguły św. Andrzeja w odniesieniu do stężenia procentowego

$$\frac{mr_1}{mr_2} = \frac{Cp_x - Cp_2}{Cp_1 - Cp_x}$$

Stosunek mas zmieszanych roztworów jest odwrotnie proporcjonalny do różnicy stężeń roztworu początkowego i końcowego.

Aby prawidłowo rozwiązywać zadania pamiętaj:

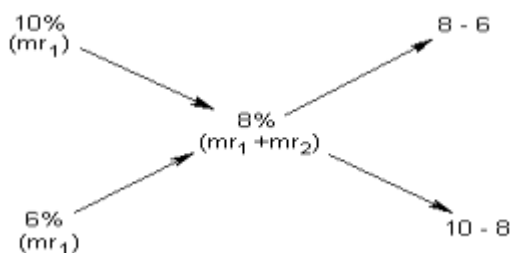
1. Cp_1 i Cp_2 to stężenia wyjściowe, Cp_x - to stężenie jakie chcemy uzyskać
2. Odejmujemy zawsze od większej cyfry mniejszą
3. Wynik jest bezwymiarowy tzw. porcja (zależy w jakich jednostkach liczymy, powinien być w postaci najmniejszych liczb całkowitych)

Zadanie 1. Oblicz w jakich proporcjach masowych należy zmieszać roztwór stężeniu procentowym równym 6% z roztworem o stężeniu procentowym równym 10%, aby otrzymać roztwór o stężeniu 8%.

Z treści zadania mamy:

$$Cp_1 = 10\%, \quad Cp_2 = 6\%, \quad Cp_x = 8\%$$

Układamy schemat:



Układamy proporcję:

$$\frac{mr_1}{mr_2} = \frac{8 - 6}{10 - 8}$$
$$\frac{mr_1}{mr_2} = \frac{1}{1}$$

Odp. Jak widać podane roztwory należy zmieszać w stosunku 1:1 (np. 1 szklanka i 1 szklanka lub 1 k

Dział VI. Reakcje chemiczne w roztworach wodnych

1. Dysocjacja elektrolityczna

Jako pierwszy zjawisko dysocjacji elektrolitycznej odkrył szwedzki chemik Svante Arrhenius. Wsunął on przypuszczenie, że niektóre związki chemiczne podczas rozpuszczania w wodzie ulegają rozpadowi na kationy i aniony, co zostało potwierdzone późniejszymi badaniami. Kationy i aniony ogólnie nazywa się jonami stąd też dysocjację elektrolityczną można również nazwać dysocjacją jonową. Związki chemiczne ulegające rozpadowi na jony pod wpływem wody są nazywane elektrolitami, w przeciwieństwie do nieelektrolitów czyli substancji nie dysocjujących na jony. Elektrolitami są na ogół związki o cząsteczkach z silnie spolaryzowanymi wiązaniami, które ulegają zerwaniu podczas hydratacji cząsteczki, lub substancje o strukturze jonowej. Poniżej przykłady najczęściej stosowanych elektrolitów oraz nieelektrolitów:

- **elektrolity:**

HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, Ca(OH)₂, H₂S, HF, CH₃COOH, sole organiczne i nieorganiczne

- **nieelektrolity:**

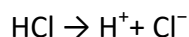
CH₃OH, C₂H₅OH, cukry, CH₃COCH₃

Elektrolity można również podzielić na:

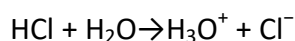
- elektrolity mocne, które są silnie zdysocjowane na jony i zawierają niewiele cząsteczek niezdisocjowanych. Należą do nich:
 - prawie wszystkie sole
 - część kwasów nieorganicznych (HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, HBr, HI)
 - wodorotlenki litowców i niektóre wodorotlenki berylowców
- elektrolity słabe, które są zdysocjowane na jony tylko częściowo. Należą do nich:
 - część kwasów nieorganicznych (H₂SO₃, H₂CO₃, H₂S, HCN)
 - część zasad (roztwór amoniaku, hydrazyna, hydroksyloamina)
 - niektóre kwasy i zasady organiczne (z wyjątkiem kwasów sulfonowych i kwasu szczawiowego – H₂C₂O₄)

Jak już wcześniej wspomniano dysocjacji elektrolitycznej ulegają związki o wiązaniu jonowym lub atomowym spolaryzowanym. Przyczyną dysocjacji jest wzajemne oddziaływanie pomiędzy jonami a cząsteczkami wody. Cząsteczki wody są dipolami. Na jednym ich końcu zgromadzony jest ładunek dodatni, na drugim ujemny. Woda otaczając jon kieruje się biegunem ujemnym ku kationowi lub biegunem dodatnim ku anionowi. Zjawisko to nosi nazwę hydratacji.

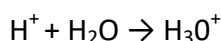
Spróbujmy rozważyć proces dysocjacji na przykładzie chlorowodoru. W tym przypadku wspólna para elektronów, która łączy atom wodoru z atomem chloru, staje się w momencie rozerwania własną parą atomu chloru, a sam atom chloru – jonem ujemnym. Atom wodoru, pozbawiony wspólnych elektronów, zamienia się w jon H^+ . Dysocjacje elektrolityczną przedstawia się równaniem chemicznym:



Nie uwzględnia się cząsteczek wody, ponieważ ich liczba jest zmienna. Jedynie w przypadku jonu H^+ stwierdzono, że nie występuje on samodzielnie, lecz jest połączony z jedną cząsteczką wody, co często zaznacza się w równaniach:

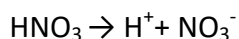


Jon H_3O^+ , zwany jonem hydroniowym, powstaje z jonu H^+ i cząsteczki wody:

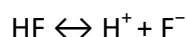


Wodny roztwór chlorowodoru oznaczany w równaniach symbolem $HCl_{(aq)}$ jest równomolową mieszaniną jonów wodorowych H^+ i jonów Cl^- otoczonych kilkoma cząsteczkami H_2O .

Dla kwasu azotowego (V) równanie dysocjacji ma postać:



Nie wszystkie cząsteczki ulegają całkowitej dysocjacji, tak jak w wypadku omawianych wyżej związków. Na przykład w przypadku kwasu fluorowodorowego HF tylko niektóre cząsteczki ulegają dysocjacji na jony H^+ i F^- . W roztworze ustala się równowaga dynamiczna między niezdisocjowanymi cząsteczkami i jonami pochodzącymi z dysocjacji. Równanie dysocjacji w tym przypadku wyglądać będzie następująco:



co oznacza, że w roztworze znajdują się obok siebie niezdisocjowane cząsteczki HF i jony H^+ i F^- , przy czym po ustaleniu się stanu równowagi liczba niezdisocjowanych cząsteczek i jonów nie ulega zmianie. W roztworze trwa ciągła wymiana jonów, jedne cząsteczki dysocjują, a na ich miejsce powstają nowe niezdisocjowane cząsteczki.

2. Stopień dysocjacji elektrolitycznej

Stopień dysocjacji α , czyli stosunek liczby cząsteczek, które uległy dysocjacji do całkowitej liczby cząsteczek, jaka została wprowadzona do roztworu:

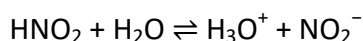
$$\alpha = \frac{n_z}{n_w}$$

Biorąc pod uwagę, że moc elektrolitu wiąże się bezpośrednio z liczbą cząsteczek, która ulega dysocjacji, często nachodzi nas pokusa, aby skorzystać z α do porównania mocy kwasów lub zasad. Trzeba pamiętać, że stopień dysocjacji zależy od stężenia (wynika to z prawa rozcieńczeń Ostwalda, o którym kilka słów poniżej), więc można stosować tę wartość tylko w przypadku roztworów o jednakowym stężeniu.

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Dużo lepszym parametrem do porównywania mocy kwasów będzie stała dysocjacji. Jak sama nazwa wskazuje stała dysocjacji jest stała, więc nie zmienia się w zależności od stężenia. Stałe dysocjacji poszczególnych kwasów i zasad są opisane w tablicach chemicznych. Trzeba jednak pamiętać, że dotyczy to określonych warunków – temperatura ma wpływ na wartość stałej.

Stała dysocjacji jest tak naprawdę stałą równowagi reakcji dysocjacji, a jej wzór, tak jak w przypadku każdej stałej równowagi, jest ściśle związany z równaniem reakcji. Dla reakcji dysocjacji kwasu azotowego (III)



będzie wyglądała następująco (nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia molowe):

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

Jeżeli rozpatrujemy roztwory o niskich stężeniach (a z takimi mamy zwykle do czynienia w liceum), to zakładamy, że stężenie rozpuszczalnika jest stałe. Wtedy możemy tę część równania pominąć. Dlatego finalnie wzór na stałą dysocjacji kwasu azotowego (III) przyjmie formę

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Analogicznie stałą dysocjacji amoniaku będzie opisywało równanie:

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

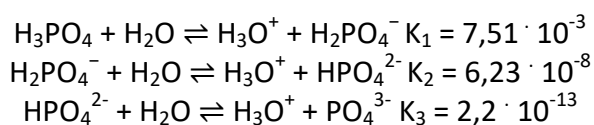
a po uproszczeniu

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Jak widać z powyższych równań, im wyższe jest stężenie jonów w roztworze, tym wyższa stała dysocjacji. Oznacza to, że moc kwasów lub zasad rośnie wprost proporcjonalnie do odpowiadających im stałych dysocjacji. Jednak co w przypadku elektrolitów mocnych? Skoro zakładamy, że w przypadku mocnych elektrolitów dysocjacja zachodzi w 100%, to liczba cząsteczek niezdisocjowanych (a więc mianownik) powinna wynosić 0. Dlatego w rzeczywistości ma sens dla roztworów słabych elektrolitów.

Dysocjacja wieloetapowa

Warto pamiętać, że kwasy wieloprotonowe (z więcej niż jednym wodorem w cząsteczce) będą dysocjowały wieloetapowo, a każdemu etapowi będzie odpowiadała inna wartość stałej dysocjacji. Pierwszy etap ma z reguły najwyższą stałą dysocjacji, a dla każdego kolejnego, będzie ona niższa. Podobną sytuację zaobserwujemy przy wodorotlenkach o kilku grupach -OH w cząsteczce. Przykładem dysocjacji wieloetapowej może być dysocjacja kwasu fosforowego (V):



Zależność pomiędzy stopniem dysocjacji a stałą dysocjacji dla słabych elektrolitów określa prawo rozcieńczeń Ostwalda:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad K = \alpha^2 C$$

gdzie:

α – stopień dysocjacji

C – stężenie molowe elektrolitu

Dla słabych elektrolitów ($\alpha < 5\%$) wzór można stosować uproszczoną wersję wzoru:

$$\underline{K = \alpha^2 C}$$

3.Odczyn i pH roztworu

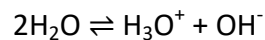
Skala pH to skala ilościowa definiująca kwasowość i zasadowość roztworów wodnych. Skala opiera się na **aktywności molowej jonów hydroniowych** $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w roztworach wodnych i wyliczana jest ze wzoru:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Skala pH została opracowana przez duńskiego biochemika **Søren Sørensen**a w 1909 r. „P” w nazwie skali pochodzi od łacińskiego *potentio*, oznaczającego potęgę, natomiast „H” to oznaczenie atomu wodoru.

Skala obejmuje **15 stopni** od 0 do 14, gdzie wartość 7 oznacza roztwór obojętny, 0 silnie kwasowy a 14 silnie zasadowy.

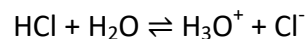
Do pełnego zrozumienia skali pH konieczne jest objaśnienie procesu **autodysocjacji wody**. Jest to reakcja samorzutna i przebiega zgodnie z równaniem:



Jest to proces odwracalny, ze stałą równowagi silnie przesuniętą w stronę wody niezdysocjowanej. Stężenie jonów hydroniowych w czystej wodzie (w temp. 25°C) jest równe 10^{-7} mol/dm³, co oznacza, że jej pH wynosi:

$$\text{pH} = -\log(10^{-7}) = 7 \text{ – woda ma odczyn obojętny}$$

W wodzie obecnych jest tyle samo jonów wodorotlenowych i hydroniowych, natomiast w roztworach kwasowych lub zasadowych równowaga ta jest przesunięta, co wpływa na wartość pH. Dodany do wody silny kwas np. HCl ulega dysocjacji:



W odróżnieniu od autodysocjacji wody, równowaga tej reakcji przesunięta jest bardzo silnie w stronę produktów, dlatego rozpuszczenie w wodzie silnego kwasu prowadzi do znacznego wzrostu stężenia (i aktywności molowej) jonów hydroniowych – stężenie kwasu solnego wynoszące 1 mol/dm³ daje stężenie jonów H₃O⁺ równe 1 mol/dm³. Obliczając wartość pH, uzyskuje się:

$$\text{pH} = -\log(10^0) = 0$$

Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku rozpuszczania silnych zasad, które dostarczają jonów wodorotlenowych - stężenie jonów H₃O⁺ maleje (w stosunku do roztworu czystej wody), co prowadzi do wzrostu wartości pH powyżej 7.

Skala pH została pierwotnie stworzona dla roztworów rozcieńczonych i wykorzystywanie jej poza zakresem 0-14 może dawać nieprawidłowe wartości. Wynika to z faktu, że dla wysokich stężeń odczyn roztworów przestaje być logarytmiczną funkcją stężenia jonów hydroniowych. W praktyce przy określaniu odczynu roztworów o wysokich stężeniach nie korzysta się ze skali pH, a z wartości opartych na stałych równowagi autodysocjacji kwasów i zasad – **pK_a** dla kwasów i **pK_b** dla zasad, które są **ujemnym logarytmem ze stałych równowagi danych związków**.

Do wyznaczania pH roztworów wykorzystywane są **wskaźniki kwasowości**, czyli związki, które **zmieniają kolor** w zależności od pH roztworu. Wskaźnikami takimi są np.

fenoloftaleina, lakmus, oranż metylowy, błękit bromotymolowy, czerwień metylenowa czy sok z czerwonej kapusty.