

Chemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
I rok I stopnia studiów, semestr I
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

**Chemia roztworów wodnych z
elementami chemii nieorganicznej**

Zapis reakcji

- Strzałka oznacza bieg reakcji.
Po lewej zapisujemy substraty,
po prawej produkty reakcji,
pomiędzy reagentami
po każdej stronie wstawiamy znak „+”:
$$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$
- Jeżeli stosunek stechiometryczny jest inny niż 1:1 między reagentami, uwzględniamy go zapisując liczby naturalne różne od 1 przed danym reagentem:
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$

2

Zapis reakcji

- Niekiedy (gdy to ma znaczenie dla zastosowania zapisu) podaje się efekt energetyczny. Gdy trzeba „włożyć” energię, to po stronie substratów, gdy się ona wydziela – po stronie produktów:
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 92 \text{ kJ}$$
- Zależnie od potrzeb, podaje się też stan skupienia reagentów (s – stały, c – ciekły, g – gazowy, aq – roztwór wodny, przy wodzie nie pisze się stanu):
$$\text{Ca(OH)}_{2(s)} + \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$$

3

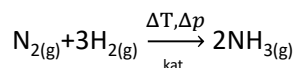
Zapis reakcji

- Gdy ważny jest głównie stan produktów po reakcji (a nie tylko sam stan skupienia), oznacza się strzałką w górę, gdy dany produkt ulatnia się (ważne zwłaszcza, gdy produkt jest toksyczny/palny) lub strzałką w dół, gdy się wytrąca (i np. opada na dno – tzn. z góry wiadomo, że produkt jest nierozpuszczalny w stosowanym rozpuszczalniku):
$$\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_{2\downarrow} + 2\text{H}_2\uparrow$$

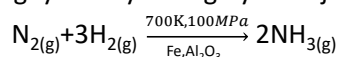
4

Warunki reakcji

- Gdy warunki przeprowadzenia reakcji są inne niż T_{pok} , p_{atm} i/lub użyto katalizatora albo nietypowych warunków (atmosfera inna niż powietrze, naświetlanie światłem UV, itd.), **wówczas** pisze się te dane nad i pod strzałką:



- Lub gdy znamy szczegóły reakcji:



5

Reakcje cząstkowe i jak zapisywać reakcje

- W praktyce bardzo często się zdarza, że tylko jeden jon reaguje z innymi reagentami, a drugi jest tylko potrzebny do zubożenia układu, np. (reakcja w środowisku wodnym, wszystkie reagenty mogłyby mieć dopisek $_{(aq)}$):
$$2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{NaNO}_2 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$$
- Zapis jonowy tej reakcji wygląda tak:
$$2\text{K}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{SO}_4^{2-} + 5\text{Na}^+ + 5\text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 5\text{Na}^+ + 5\text{NO}_3^- + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+$$

 K^+ , Na^+ i SO_4^{2-} pełnią tylko rolę **przeciwjonów** (służących tylko do zrównoważenia ładunków w układzie), dlatego w skróconych równaniach jonowych pomija się je (by pokazać tylko te reagenty, które faktycznie biorą udział w reakcji):
$$2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 9\text{H}_2\text{O}$$

6

Reakcje cząstkowe i jak zapisywać reakcje

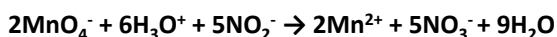
- Właściwe zachodzące reakcje są następujące:

$$8\text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \quad / \cdot 2$$

$$\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \quad / \cdot 5$$
- Następnie mnożymy je stronami by uzgodnić ilość elektronów (UWAGA, nie tylko ilość pierwiastków musi się zgadzać, ale także bilans ładunków po obu stronach równana):

$$16\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O}$$

$$5\text{NO}_2^- + 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 10\text{H}_3\text{O}^+ + 10\text{e}^-$$



7

Równowagi

- Równowagi to reakcje, które są odwracalne i utrzymują stan, w którym obecne są zarówno substraty jak i produkty. Zapisuje się je jako przeciwne strzałki: $\rightleftharpoons$
- Równowaga może być przesunięta w jedną stronę, tzn. powstaje bardzo mało produktu: $\rightleftharpoons$ albo bardzo dużo produktu: $\rightleftharpoons$

8

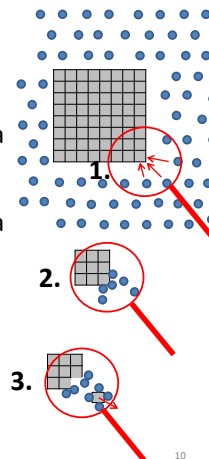
Równowagi

- Równowagami jest w rzeczywistości większość reakcji (niemal wszystkie). Reakcje, o których się mówi, że zachodzą całkowicie (tzn. 99,99% substratów przereagowało) są po prostu bardzo mocno przesunięte w stronę produktów ($\rightarrow$). Te, o których się mówi, że nie zachodzą, są mocno przesunięte w stronę substratów. ($\nrightarrow$)
- Z procesem rozpuszczalności, choć nie jest to reakcja, jest tak samo. Każda substancja jest rozpuszczalna, ale o tych, które się rozpuszczają słabiej niż 0,1g/100g mówi się, że są trudno rozpuszczalne. Te, których rozpuszczalność ciężko zmierzyć, są uznawane za nierozpuszczalne.

9

Rozpuszczanie

Rozpuszczanie substancji stałej w rozpuszczalniku zasadniczo polega na tym, że cząsteczki rozpuszczalnika otaczają cząsteczki substancji rozpuszczanej. Siła oddziaływań między cząsteczkami rozpuszczalnika (ze względu na ich ilość bądź charakter oddziaływania) jest większa od siły spajającej cząsteczki substancji rozpuszczanej, więc pojedyncze cząsteczki substancji z granic ciała stałego są odrywane od niego i „odpływają” w głąb roztworu.



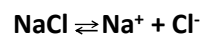
10

Rozpuszczanie związków jonowych

Kryształ związku, który zawiera wiązanie jonowe (wiązanie między atomami z przeciwległych końców okresów, np. Na^+ i Cl^-) zostaje wrzucony do rozpuszczalnika polarnego (np. wody). Kryształ rozpuszcza się, tzn. cząsteczki związku na granicach kryształu są otaczane przez cząsteczki rozpuszczalnika. Gdy siła oddziaływania cząsteczek rozpuszczalnika z jonem jest większa niż tego jonu z jego przeciwnym, wiązanie jonowe zostaje zerwane a jon zostaje wyrwany z kryształu. Przeciwnon pozbawiony wiązań również odpływa w głąb roztworu.

11

Dysocjacja



- Dysocjacja** to rozdzielenie związku jonowego na kation i anion pod wpływem rozpuszczalnika.
- Kation w roztworze natychmiast jest otaczany ściśle przez rozpuszczalnik, często nawet kilkoma warstwami cząsteczek – **solwatacja**.
- Anion zwykle nie ma szczególnie mocnych oddziaływań z rozpuszczalnikiem, ale elektrostatycznie wciąż może oddziaływać z kationem (łącząc się w pary lub większe agregaty jonów – ale pośrednio przez cząsteczki rozpuszczalnika). Siła tych oddziaływań jest naturalnie mniejsza niż kryształu jonowego, stąd jest to dynamiczna równowaga.

12

Dysocjacja

Poziom dysocjacji zależy od budowy substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika. Cała substancja rozpuszcza się (w granicach rozpuszczalności), ale znajduje się w dynamicznej równowadze. Ta równowaga decyduje w jak dużym stopniu zdysocjowany jest związek – jest to **stopień dysocjacji** (α). Jego wartość mówi, ile faktycznie cząsteczek uległo dysocjacji na jony w stosunku do rozpuszczonej ilości ($0 < \alpha < 1$).

$$\alpha = c_{\text{jon}}/c_{\text{substancji}}$$

13

Rozpuszczalnik i związek rozpuszczany

- O stopniu dysocjacji (i o rozpuszczalności) związku decyduje m.in. rozpuszczalnik – im jest bardziej polarny, tym lepiej pozwala na rozpuszczanie/dysocjację związku jonowego. **Polarność** rozpuszczalnika najprościej można ująć **stałą dielektryczną** (względna przenikalność elektryczna) – ϵ .
- Związek jonowy im bardziej jonowe ma wiązanie, tym lepiej dysocjuje. W uproszczeniu: im dalej od siebie w układzie pierwiastków są atomy połączone wiązaniem, tym bardziej jest ono jonowe. HCl, NaCl, LiBr to związki silnie jonowe i w pełni dysocjują. $\text{Al}(\text{OH})_3$ jest też związkiem jonowym, ale bardzo słabo, stąd jest bardzo trudno rozpuszczalny i prawie nie dysocjuje.

14

Rozpuszczalnik i związek rozpuszczany

- Rozpuszczalność związków jonowych zachodzi podobnie do dysocjacji, ale tutaj najważniejsza jest siła wiązań w formie stałej. W ogólności (**choć są liczne wyjątki**): im większy możliwy ładunek atomu (im bliżej środka układu) tym silniejsze wiązania i słabsza rozpuszczalność, a także słabsza dysocjacja.
- Im wiązanie jest słabsze jonowo, tym jest silniejsze (bardziej kowalencyjne). Stąd znajdujący się w środku układu węgiel wiąże się doskonale sam ze sobą (ew. z sąsiednimi azotem i tlenem) w łańcuchy, które bardzo trudno **rozerwać** (możliwe głównie przez rozkład związku w wyniku spalania lub ogrzewania do wysokich temperatur).

15

Rozpuszczalnik i związek rozpuszczany

- CH_4 w wodzie nie jest elektrolitem (C jest w środku okresu);
 - NH_3 jest bardzo słabym elektrolitem (N jest w środku okresu);
 - HCl jest silnym elektrolitem (Cl jest na brzegu okresu);
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ to słaby elektrolit, NaOH – silny. Ale HNO_3 jest także silnym elektrolitem, choć N jest w środku okresu.

16

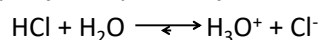
Elektrolit

- Elektrolit to każda materia przewodząca jony, czyli posiadająca jony w formie ruchomej.
- Najczęściej elektrolitem nazywamy roztwór dobrze zdysocjowanej soli, kwasu lub zasady.
- Elektrolitem może być jednak także stopiona sól – w formie ciekłej jony mogą się poruszać.
- Istnieją również elektrolity stałe – niektóre związki i mieszaniny umożliwiają ruch jonów w ciele stałym; elektrolity stałe zwykle przewodzą słabo.

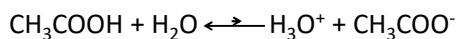
17

Silni i słabi

- Silny elektrolit to taki, który jest w pełni lub prawie w pełni zdysocjowany (>99% jonów)



- Słaby elektrolit to taki, który jest słabo zdysocjowany (<10% jonów)



18

Efekty dysocjacji

- W wyniku dysocjacji cały roztwór zawierający jony różni się od rozpuszczalnika w następujący sposób:
 - Zwiększa się temperatura wrzenia
 - Zmniejsza się temperatura topnienia
 - Roztwór zaczyna przewodzić prąd
 - Możliwe są reakcje pomiędzy jonami różnych związków, które są rozpuszczone i zdysocjowane w tym samym roztworze (także reakcje z samym rozpuszczalnikiem).

19

Dysocjacja

Przy wszystkich obliczeniach, rozpatrywaniu wszelkich zjawisk należy pamiętać o tym, że ilość „minusów” musi równać się liczbie „plusów”. Tzn. sumarycznie w całym roztworze ładunki muszą się zobojeźniać, w jakiej by formie nie były – jonów, elektronów, aglomeratów, itd. Oczywiście kilkudodatnie (Ca^{2+}) lub kilkuniejmne (SO_4^{2-}) jony należy liczyć zgodnie z wielokrotnością ich ładunku, np.: Na_2SO_4 dysocjuje na dwa kationy sodu ($2 \cdot 1+ = 2+$) i anion siarczanowy ($2-$).
 $(+2) + (-2) = 0$

20

Autodysocjacja wody

- Woda jako związek o budowie jonowej również dysocjuje – nazywamy to autodysocjacją wody.
$$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$
- Ze względu na to, że wszystkie cząsteczki wody mają takie same właściwości, w związku z tym przyciągają się z taką samą siłą. Jednak ponieważ budowa jest jonowa, to statystycznie jedna na ok. 10 milionów cząsteczek ($1/10\,000\,000 = 10^{-7}$) jest rozrywana przez sąsiadki na proton i grupę OH^- , przy czym proton momentalnie przyciągnięty jest przez inną cząsteczkę wody by utworzyć jon H_3O^+ .

21

Autodysocjacja wody

- Cząsteczki OH^- i H_3O^+ w przypadku braku obecności innych jonów szybko jednak wiążą się z powrotem (lub zabierają przeciwny jon z innej cząsteczki by samemu stać się obojętną), tak że równowaga ta jest dynamiczna. W każdym jednak momencie, w czystej wodzie jakaś jedna cząsteczka na 10 milionów jest rozrywana na jony.
- Zatem czysta woda również posiada jony. Ta ilość jest zbyt mała, żeby były zauważalne efekty w postaci przewodnictwa lub zmian temperatur topnienia (to już jest uwzględnione w standardowych parametrach wody), natomiast może mieć wpływ na niektóre reakcje jonowe.

22

Autodysocjacja wody

- Równowaga ustalająca stałą ilość jonów OH^- i H_3O^+ ($1:10\,000\,000$) jest przesuwana w przypadku pojawienia się tych jonów z innych źródeł. Zawsze jednak tak, aby iloczyn ich stężeń był równy 10^{-14} (większa ilość jonów H_3O^+ szybciej odnajduje i zobojeźnia jony OH^- , ale nigdy nie znajdzie ich absolutnie wszystkich, gdyż woda na bieżąco autodysocjuje i pojawiają się kolejne jony H_3O^+).
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$
- Jeśli dodamy chlorowódor (HCl) do wody, to ilość OH^- w wodzie spada, np. $0,1\text{M}$ HCl przesunie równowagę na $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1\text{ mol/dm}^3$ (10^{-1}) i $[\text{OH}^-] = 10^{-13}\text{ mol/dm}^3$

23

pH

- Równowaga autodysocjacji wody została wykorzystana do stworzenia skali **pH** – odczynu roztworu (czy jest kwaśny czy zasadowy).
- pH to inaczej $-\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ [a konkretnie nawet $-\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$], czyli $0,1\text{ mol/dm}^3$ to $\text{pH} = 1$, natomiast $0,001\text{ mol/dm}^3$ to $\text{pH} = 3$
- Na tej samej zasadzie można stworzyć skalę **pOH** ($-\log([\text{OH}^-])$), gdzie stężenie OH^- równe 1 mol/dm^3 to $\text{pOH} = 0$ a $0,01\text{ mol/dm}^3$ to $\text{pOH} = 2$.
- $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, więc dla $\text{pH} = 12$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}\text{ mol/dm}^3$ natomiast $[\text{OH}^-] = 0,01\text{ mol/dm}^3$
- Jakie pH da rozcieńczanie w nieskończoność kwasu? A zasady?

24

pH:

0	Stężony kwas fluorowodorowy (HF _{aq}), kwas akumulatorowy
1	Rozcieńczony kwas chlorowodorowy (HCl _{aq}), ten sam kwas w stężeniu wytwarzanym w żołądku
2	Sok z cytryny, ocet, soki żołądkowe
3	Sok z grejpfruta, sok pomarańczowy, cola
4	Sok pomidorowy, kwaśny deszcz
5	Woda mineralna niegazowana, czarna kawa (bez dodatków), pot
6	Mocz, ślina, pot
7	Woda destylowana
8	Woda morską
9	Roztwór proszku do pieczenia
10	Solanka, woda ze słonych jezior/woda z Morza Martwego, środki na nadkwasotę żołądka
11	Rozcieńczony roztwór amoniaku
12	Woda z szarym mydłem
13	Wybielacz, środki czyszczące do kucharek/piekarników
14	Środek do przetykania rur kanalizacyjnych

Lepiej mieć pecha, czy mieć pH 5,5?

25

Autodysocjacja wody c.d.

- H₂O dysocjuje na H₃O⁺ i OH⁻
- H₃O⁺ a nie H⁺, ponieważ w rzeczywistości H⁺ jest „łapany” przez wodę tak szybko, że nie występuje samotnie (poniżej 10⁻⁹ s).
- OH⁻ nie dysocjuje na O²⁻ i H⁺, ponieważ już oderwanie protonu (samoczynne) jest rzadkie i trudne. Gdy oderwie się pierwszy proton, tlen jeszcze silniej „trzyma” ten wodór, który przy nim pozostał.

26

Jakie jest pH czystej wody?

- Formalnie czysta woda ma pH = 7.
W rzeczywistości zmierzone precyzyjnie pH czystej wody mającej kontakt z powietrzem wykaże pH poniżej 6,5. W powietrzu znajduje się dwutlenek węgla (CO₂), którego nieco się rozpuszcza w wodzie, gdzie ulega reakcji

$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$$
 Kwas węglowy natychmiast ulega dysocjacji

$$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
 której produkt powoduje lekkie obniżenie pH.

27

Dysocjacja kwasów i zasad w wodzie

- Kwasy dysocjują na proton (w postaci H₃O⁺) i resztę kwasową (anion) (proton momentalnie łączy się z wodą)
Jeśli kwas zawiera więcej protonów, które mogą zdysocjować, to zachodzi to etapowo (po jednym protonie, każdy etap ma swoją równowagę).
- Zasady dysocjują na anion wodorotlenowy (OH⁻) oraz kation (często kation metalu) (podobnie jak w kwasach, jeśli mają kilka grup OH⁻, mogą dysocjować one stopniowo - po jednej grupie)

28

Hydroliza

- Gdy jon mocno oddziałuje z cząsteczkami otaczającej go wody i to oddziaływanie jest silniejsze od wiązania części OH⁻/części H⁺ (H₃O⁺), to może dojść do tzw. **reakcji hydrolizy**.
- Kationy odciągają część OH⁻ do siebie (przyciągają minus do swojego ładunku dodatniego mocniej niż to robi H⁺).
- Aniony przyciągają H⁺ (odciągając go od H₂O).

29

Hydroliza

- Hydrolizie ulegają bardzo słabe elektrolity – kationy o dużym ładunku (zwykle środek okresu) i aniony słabych kwasów (gdzie atom centralny jest bliżej środka okresu). Produktem reakcji hydrolizy jest również słaby elektrolit (kwas/zasada).
- Kationy ulegają hydrolizie do zasady - np. sól AlCl₃ zdysocjuje, a Al³⁺ hydrolizuje do Al(OH)₃
- Aniony ulegają hydrolizie do kwasu – np. sól Na₂CO₃ zdysocjuje, a CO₃²⁻ hydrolizuje do HCO₃⁻

30

Hydroliza

- Konsekwencje hydrolizy są dość poważne – niektóre związki, które są formalnie nierozpuszczalne (bardzo słabo rozpuszczalne), w rzeczywistości się rozpuszczają dzięki temu, że w kontakcie z wodą ulegają hydrolizie, a produkty hydrolizy są już rozpuszczalne.
- Inną konsekwencją jest to, że powstające słabe elektrolity słabo dysocjują. Tak więc powstanie wodorotlenków zakwasza roztwór, ponieważ w wyniku oderwania OH^- od wody powstaje proton (w formie H_3O^+).

31

Hydroliza

- Przykład:

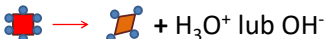
$$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$
 Tak więc $\text{Al}(\text{OH})_3$ już nie „puści” tych grup OH^- , natomiast wyprodukowane zostało 3 razy więcej zakwaszających jonów, niż było glinu.
- Analogicznie powstawanie w wyniku hydrolizy kwasów powoduje podwyższenie pH (w kierunku zasadowym).

32

Kolejność procesów

- Rozpuszczanie się 
- Dysocjacja związków jonowych 
- ew. Hydroliza (w przypadku kationów lub anionów ulegających jej) 

33