

## CHP001004C - Fizykochemia materiałów

---

### Literatura:

1. „Obliczenia chemiczne. Skrypt do ćwiczeń rachunkowych z chemii”. Łukasiewicz M., Michalski O., Szymońska J. Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków 2015
2. "Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej", Praca zbiorowa pod redakcją Zbigniewa Galusa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2015
3. "Obliczenia w chemii analitycznej", A. Cygański, B. Ptaszyński, J. Krystek, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004
4. "Obliczenia rachunkowe z chemii analitycznej ", F. Buhl, K. Kania, B. Mikuła, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004
5. "Obliczenia w chemii nieorganicznej", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002

### Zakres materiału:

1. Sposoby wyrażania stężeń roztworów
2. Siła jonowa roztworu i aktywność jonów
3. Iloczyn jonowy wody, pH, p<sub>a</sub>H
4. Dysocjacja elektrolitów
5. Równowagi jonowe w roztworach słabych kwasów i zasad
6. Równowagi jonowe w roztworach buforowych
7. Rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych i iloczyn rozpuszczalności

### Należy:

1. powtórzyć/poszukać w literaturze:
  - cyfry znaczące
  - dokładność obliczeń
2. zaopatrzyć się i nosić ze sobą: na zajęcia:
  - układ okresowy pierwiastków
  - kalkulator (z funkcją liczenia logarytmów)

### Jednostka masy atomowej

- 1/12 masy atomu izotopu węgla <sup>12</sup>C  
 $m_u = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ [g]} = 1 \text{ [u]} = 1 \text{ [Da]}$

### Mol

- podstawowa jednostka ilości materii w układzie SI  
- 1 mol to liczba atomów, cząsteczek, jonów itp. równa liczbie atomów znajdujących się w 0,012 kg nuklidu <sup>12</sup>C

### Liczba Avogadra

- liczba indywiduali zawartych w 1 mol materii  
 $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$

### Masa molowa

- masa jednego mola danego rodzaju cząsteczek, [g/mol]

**Objętość molowa gazu idealnego:** 22,414 [dm<sup>3</sup>/mol]

**Ciśnienie standardowe:**  $p^0 = 101325$  [Pa]

### Przeliczenia jednostek

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1 \text{ ml} \quad 1 \text{ kg/m}^3 = 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3 = 1 \text{ l} \quad 1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

### Ułamek wagowy

Ułamkiem wagowym ( $w_i$ )  $i$ -tego składnika nazywamy stosunek masy ( $m_i$ ) tego składnika do masy całego roztworu:

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

Suma ułamków wagowych poszczególnych składników roztworów jest równa jedności.

### Procent wagowy / stężenie procentowe

$$p_i = w_i \cdot 100\% \quad [\%]$$

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

### 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:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

Roztwór jednomolowy to roztwór zawierający 1 mol danej substancji w objętości 1 dm<sup>3</sup>.

### Ułamek molowy

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

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Suma ułamków molowych poszczególnych składników roztworu jest równa jedności. Jeśli ułamek molowy pomnożyć przez 100% otrzymamy procent molowy.

### Procent objętościowy

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.

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

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.

## Aktywność

- w roztworach mocnych elektrolitów (mocne kwasy i zasady są w roztworach wodnych całkowicie zdysocjowane – rozpadają się na jony), uwzględnia się wzajemne oddziaływanie jonów obecnych w roztworze. W miejsce stężeń wprowadza się aktywność:

$$a_x = f_x \cdot c_x$$

gdzie:

$a_x$  – aktywność jonu  $x$  [mol/dm<sup>3</sup>]

$c_x$  – stężenie jonu  $x$  [mol/dm<sup>3</sup>]

$f_x$  – współczynnik aktywności

## Siła jonowa roztworu (moc jonowa)

- miara występujących w roztworze oddziaływań między jonami

$$\mu = 0,5 \sum c \cdot z^2$$

gdzie:

$\mu$  - siła jonowa r-ru [mol/dm<sup>3</sup>]

$c$  – stężenie poszczególnych jonów w roztworze [mol/dm<sup>3</sup>]

$z$  – ładunek jonu

## Współczynnik aktywności

- współczynnik aktywności zależy od mocy jonowej roztworu oraz ładunku danego jonu (teoria Debye'a – Hückela):

$$-\log f_x = \frac{Az^2\sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu}}$$

gdzie:

$A$  i  $B$  – stałe wynikające z właściwości rozpuszczalnika, zależne od  $T$  pomiaru

$a$  – średni promień uwodnionego jonu

$z$  – ładunek jonu

- dla wody o  $T = 25^\circ\text{C}$  stała  $A = 0,509$ , stała  $B = 3,287 \cdot 10^9$ . Wartości parametru  $a$  wynoszą  $3 - 11 \cdot 10^{-10}$  (wielkość promieni uwodnionych jonów 3-11 Å)
- dla roztworów rozcieńczonych ( $\sim \mu < 0,1$ ) (prawo graniczne Debye'a – Hückela),
  - dla jonów jednowartościowych, gdy  $\mu < 0,05$
  - dla jonów dwuwartościowych, gdy  $\mu < 0,014$
  - dla jonów trójwartościowych, gdy  $\mu < 0,005$

$$-\log f_x = \frac{0,5 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

- dla roztworów bardzo rozcieńczonych ( $\mu < 0,01$ ), można stosować wzór:

$$-\log f_x = 0,5z^2 \sqrt{\mu}$$

## Iloczyn jonowy wody

- woda ulega również dysocjacji (jest to bardzo słaby elektrolit):



- jony wodorowe ( $H^+$ ) nie istnieją w roztworze wodnym, gdyż przyłączają się natychmiast do cząsteczek wody, tworząc jony hydroniowe ( $H_3O^+$ ).
- \*stała równowagi reakcji dysocjacji wody ma postać:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

- w niezbyt stężonych roztworach stężenie niezdisocjowanej wody  $[H_2O]$  można uznać za wielkość stałą, równą stężeniu czystej wody (55,4 M). Wówczas:

$$K_w = K \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = const$$

gdzie:

$K_w$  – iloczyn jonowy wody

- postać logarytmiczna iloczynu jonowego wody:

$$pK_w = p_cH + p_cOH$$

gdzie:

$p_cH = -\log [H_3O^+]$  – wykładnik ze stężenia jonów wodorowych

$p_cOH = -\log [OH^-]$  – wykładnik ze stężenia jonów wodorotlenowych

- jedynie dla roztworów rozcieńczonych  $p_cH = p_aH$
- przyjmuje się, że wartości stężeniowego i termodynamicznego iloczynu jonowego wody są sobie równe. W  $T = 25^\circ C$   $K_w = K_{wa} = 10^{-14}$
- wyrażenie na iloczyn jonowy wody można przedstawić w postaci:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

## \* Stała równowagi reakcji

- współczynnik opisujący stan równowagi odwracalnych reakcji chemicznych
- dla reakcji  $mA + nB = pC + qD$  stała równowagi:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

gdzie:

$[C]$  i  $[D]$  – stężenia molowe produktów

$[A]$  i  $[B]$  – stężenia molowe substratów

- w ujęciu termodynamicznym:

$$K = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i}$$

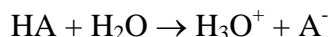
gdzie:

$a_i$  – aktywność molowa

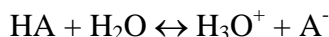
$v_i$  – współczynnik stechiometryczny

## Stała dysocjacji

**Mocne kwasy jednoprotone\*** w roztworach wodnych są całkowicie zdysocjowane zgodnie z równaniem:



W przypadku **slabych kwasów jednoprotonowych**, dysocjujących według równania:



stan równowagi w roztworze określa stała dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

jeśli:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{A}^-] = X \quad (\text{przy pominięciu autodysocjacji wody} *) \\ [\text{HA}] &= C_{\text{HA}} - X \end{aligned}$$

to:

$$K_a = \frac{X^2}{C_{\text{HA}} - X} \quad \text{lub} \quad K_a = \frac{C_{\text{HA}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

gdzie:

$\alpha$  - stopień dysocjacji [-,%]

## Stopień dysocjacji

- stosunek liczby (lub stężenia) cząsteczek zdysocjowanych do liczby (lub stężenia) wszystkich cząsteczek wprowadzonych do roztworu:

$$\alpha = \frac{X}{C_{\text{HA}}}$$

- stopień dysocjacji można obliczyć z równania kwadratowego:

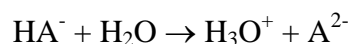
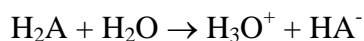
$$C_{\text{HA}}\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

- jeśli  $\alpha < 0,05$ , stopień dysocjacji można obliczyć ze wzoru:

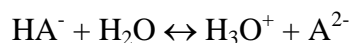
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{HA}}}}$$

### \* uwaga

- mocne kwasy dwuprotone dysocjują według równania:



- natomiast słabe kwasy dwuprotone dysocjują według równania:



- dla kwasów trzyprotowych wyróżniamy 3 etapy dysocjacji.

Każdy etap dysocjacji kwasu wieloprotonowego opisuje inna stała dysocjacji.

**\*\* uwaga**

- jeśli roztwory mocnych kwasów są bardzo rozcieńczone ( $C_{HA} < 4,5 \cdot 10^{-7} M$ ) należy w obliczeniach uwzględnić jony  $[H_3O^+]$  powstałe w wyniku dysocjacji wody. Całkowite stężenie jonów wodorowych można obliczyć z zależności:

$$[H^+]^2 - [H^+]C_{HA} - K_w = 0$$

gdzie:

$K_w$  - iloczyn jonowy wody

W przypadku mocnych zasad postępujemy analogicznie!

**Roztwory buforowe**

- układ zawierający sprzężony kwas i zasadę o stężeniach analitycznych wystarczająco dużych, aby utrzymać blisko stałe pH, pomimo rozcieńczenia, czy dodania do układu niewielkiej ilości mocnego kwasu lub zasady

- roztwory:

- słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem
- słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą
- dwóch soli słabego kwasu wielozasadowego z mocną zasadą lub dwóch soli słabej zasady dysocjującej wielostopniowo z mocnym kwasem

- stała dysocjacji kwasowej określa równowagę między sprzężonym kwasem i zasadą w układzie:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

- w roztworze buforowym otrzymanym przez zmieszanie roztworu słabego kwasu HA (o stężeniu analitycznym  $C_{HA}$ ) i sprzężonej z nim zasady  $A^-$  (o stężeniu analitycznym  $C_B$ ):

$$[HA] \approx C_{HA} \text{ i } [A^-] \approx C_B$$

zatem:

$$K_a = [H^+] (C_B/C_{HA})$$

stężenie jonów wodorowych możemy obliczyć z zależności:

$$pH = pK_a + \log C_B - \log C_{HA}$$

- w roztworze buforowym otrzymanym przez zmieszanie roztworu słabej zasady B (o stężeniu analitycznym  $C_B$ ) i sprzężonego z nim kwasu  $AH^+$  (o stężeniu analitycznym  $C_{HA}$ ):

$$[B] \approx C_B \text{ i } [AH^+] \approx C_{HA}$$

zatem:

$$K_b = [OH^-] (C_{HA}/C_B)$$

stężenie jonów wodorowych także możemy obliczyć z zależności:

$$pH = pK_a + \log C_B - \log C_{HA}$$

ponieważ  $[OH^-] = K_w/[H^+]$  oraz  $K_b = K_w/K_a$

**Pojemność buforowa**

- $\beta$ , liczba moli mocnej zasady lub kwasu, która musi być dodana do 1 litra roztworu, aby spowodować zmianę pH o jedną jednostkę

### Iloczyn rozpuszczalności

- dla reakcji wytrącania trudno rozpuszczalnego osadu:



jest to stała równowagi chemicznej, która opisuje stan równowagi między osadem trudno rozpuszczalnej soli ( $M_nX_m$ ) a stężeniem jej jonów w roztworze:

$$I_r = [M^{m+}]^n [X^{n-}]^m$$

gdzie:

$M$  - kation

$X$  - anion

- jeśli w miejsce stężeń jonów tworzących osad wprowadzić ich aktywność, otrzymamy wówczas wyrażenie na termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności, uwzględniający wpływ obecności elektrolitów w roztworze.

### Rozpuszczalność związków słabo rozpuszczalnych w czystej wodzie

- strącanie osadu trudno rozpuszczalnej soli zachodzi wtedy, gdy iloczyn stężeń jonów przekracza wartość iloczynu rozpuszczalności

- dla roztworów nasyconych (pozostających w równowadze z osadem) o stałej temperaturze, rozpuszczalność definiuje się jako stosunek liczności związku w roztworze do objętości roztworu:

$$R = n/V \text{ [mol/dm}^3\text{]}$$

lub też jako masę związku przypadającą na 100 g (1000 g) wody lub roztworu.

- jeżeli jony  $M^{m+}$  i  $X^{n-}$  nie hydrolizują (lub też ich hydrolizę pomijamy) to rozpuszczalność związku słabo rozpuszczalnego można wyrazić jako:

$$R = [M^{m+}]/n = [X^{n-}]/m$$

- zależność między iloczynem rozpuszczalności  $I_r$  a rozpuszczalnością molową  $R$  (w mol/l) wyraża się wzorem:

$$I_r = [M^{m+}]^n [X^{n-}]^m = (nR)^n \cdot (mR)^m = n^n \cdot m^m \cdot R^{m+n}$$

### Rozpuszczalność związków słabo rozpuszczalnych w roztworach zawierających inne elektrolity

Dodatek elektrolitu nie zawierającego jonów wspólnych ze słabo rozpuszczalnym związkiem  $M_nX_m$  powoduje wzrost rozpuszczalności tego związku. Zjawisko to (tzw. efekt solny) jest związane ze zmianą siły jonowej roztworu, od której zależą współczynniki aktywności jonów.

Jeśli dodamy elektrolitu posiadającego wspólne jony z osadem (jeżeli zaniedbamy wpływ zmiany siły jonowej roztworu oraz zakładamy, że jony nie ulegają hydrolizie, czy kompleksowaniu), wówczas iloczyn rozpuszczalności będzie miał postać:

$$I_r = [M^{m+}]^n [X^{n-}]^m = (C_M + nR')^n \cdot (mR')^m$$

$$I_r = [M^{m+}]^n [X^{n-}]^m = (nR')^n \cdot (C_X + mR')^m$$

gdy stężenie jonów pochodzących z dysocjacji silnego elektrolitu  $\gg nR'$ , to:

$$I_r = (C_M)^n \cdot (mR')^m$$

$$I_r = (nR')^n \cdot (C_X)^m$$

**Nazwy niektórych związków chemicznych:**

$\text{CO}_2$  - ditlenek węgla / tlenek węgla (IV)  
 $\text{CO}$  - tlenek węgla / tlenek węgla (II)  
 $\text{SO}_3$  - tritlenek siarki / tlenek siarki (VI)  
 $\text{SO}_2$  - ditlenek siarki / tlenek siarki (IV)  
 $\text{NO}_3$  - tritlenek azotu / tlenek azotu (III)  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  - pentatlenek diazotu / tlenek azotu (V)  
 $\text{NO}_2$  - ditlenek azotu / tlenek azotu (IV)  
 $\text{N}_2\text{O}_3$  - tritlenek diazotu / tlenek azotu (III)  
 $\text{NO}$  - tlenek azotu / tlenek azotu (II)  
 $\text{N}_2\text{O}$  - tlenek diazotu / tlenek azotu (I)  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  - ditlenek diwodoru / nadtlenek wodoru  
 $\text{H}_2\text{O}$  - oksydan / woda / tlenek wodoru  
 $\text{Cl}_2\text{O}_7$  - heptatlenek dichloru / tlenek chloru (VII)  
 $\text{Cl}_2\text{O}_5$  - pentatlenek dichloru / tlenek chloru (V)  
 $\text{Cl}_2\text{O}_3$  - tritlenek dichloru / tlenek chloru (III)  
 $\text{Cl}_2\text{O}$  - tlenek dichloru / tlenek chloru (I)  
 $\text{Mn}_2\text{O}_7$  - heptatlenek dimanganu / tlenek manganu (VII)  
 $\text{MnO}_2$  - ditlenek manganu / tlenek manganu (IV)  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - tritlenek dichromu / tlenek chromu (III)  
 $\text{CuO}$  - tlenek miedzi / tlenek miedzi (II)  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  - tlenek dimiedzi / tlenek miedzi (I)  
 $\text{OF}_2$  - difluorek tlenu

$\text{AsH}_3$  – arsan / arsenowodór  
 $\text{NH}_3$  – azan / amoniak / trihydroazot  
 $\text{PH}_3$  – fosfan / fosforowodór  
 $\text{HBr}$  – bromowodór  
 $\text{HCl}$  – chlorowodór  
 $\text{HCN}$  – cyjanowodór  
 $\text{HF}$  - fluorowodór  
 $\text{HJ}$  – jodowodór  
 $\text{H}_2\text{S}$  – sulfan / siarkowodór

$\text{HSCN}$  – kwas tiocyjanowy / rodankowy  
 $\text{H}_3\text{SbO}_4$  – kwas antymonowy (V)  
 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – kwas arsenowy (III)  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – kwas arsenowy (IV)  
 $\text{HNO}_2$  – kwas azotowy (III)  
 $\text{HNO}_3$  – kwas azotowy (V)  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$  – kwas borowy/ ortoborowy (III)  
 $\text{HClO}$  – kwas chlorowy (I)  
 $\text{HClO}_2$  – kwas chlorowy (III)  
 $\text{HClO}_3$  – kwas chlorowy (V)  
 $\text{HClO}_4$  – kwas chlorowy (VII)  
 $\text{HCrO}_2$  – kwas chromowy (III)  
 $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – kwas chromowy (VI)  
 $\text{HOCN}$  – kwas cyjanowy  
 $\text{HPO}_3$  – kwas metafosforowy (V)  
 $\text{H}_3\text{PO}_3$  – kwas fosforowy (III)

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – kwas fosforowy (V) / ortofosforowy  
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – kwas pirofosforowy/ ortodwufosforowy (V)  
 $\text{HIO}$  – kwas jodowy (I)  
 $\text{HIO}_2$  – kwas jodowy (III)  
 $\text{HIO}_4$  – kwas metajodowy (VII)  
 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  – kwas ortokrzemowy (IV)  
 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  – kwas metakrzemowy (IV)  
 $\text{HMnO}_4$  – kwas manganowy (VII)  
 $\text{H}_2\text{MnO}_4$  – kwas manganowy (VI)  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  – kwas selenowy (VI)  
 $\text{H}_2\text{SO}_3$  – kwas siarkowy (IV)  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – kwas siarkowy (VI)  
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – kwas disiarkowy (VI)  
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – kwas tiosiarkowy (VI)  
 $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$  – kwas węglowy (IV)

$\text{HCOOH}$  – kwas mrówkowy  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  – kwas octowy  
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – kwas szczawiowy  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  - fenol

$\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$  – wodorotlenek amonu  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek baru  
 $\text{Be}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek berylu  
 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek cynku  
 $\text{Al}(\text{OH})_3$  – wodorotlenek glinu  
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek magnezu  
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek manganu (II)  
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek miedzi (II)  
 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek ołowiu (II)  
 $\text{Hg}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek rtęci  
 $\text{KOH}$  – wodorotlenek potasu  
 $\text{NaOH}$  – wodorotlenek sodu  
 $\text{AgOH}$  – wodorotlenek srebra  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek wapnia  
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek żelaza (II)  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – wodorotlenek żelaza (III)

$\text{MgCl}_2$  – dichlorek magnezu / chlorek magnezu  
 $\text{CuSO}_4$  – siarczan (VI) miedzi (II)  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – dichromian (VI) potasu /  
 heptaoksydodichromian potasu  
 $\text{KMnO}_4$  – nadmanganian potasu /  
 manganian (VII) potasu  
 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  –heksacyjanożelazian (II) potasu