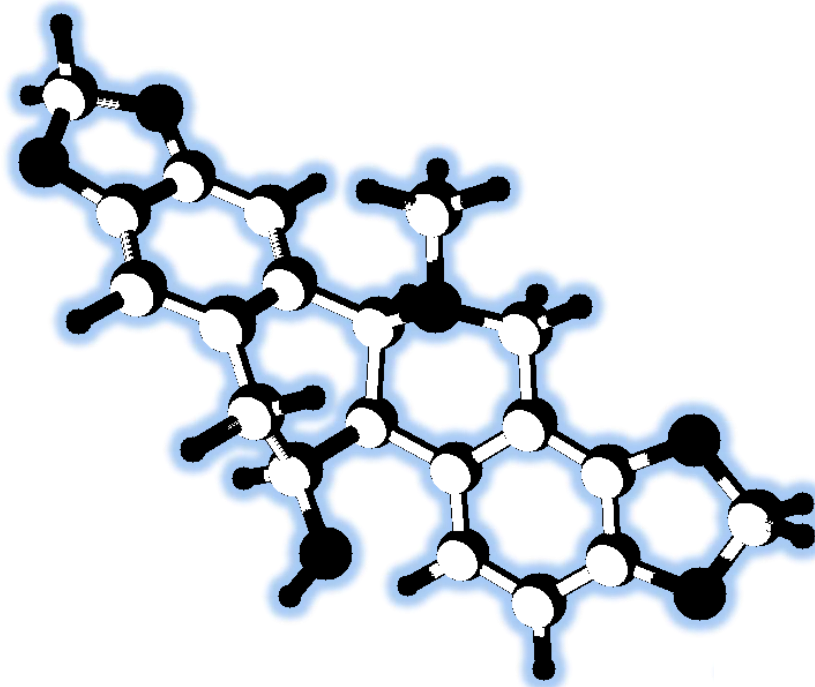


# CHEMIA ANALITYCZNA



ROZPUSSCZALNOŚĆ I ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE

## Etap 0. i 1.

### ZADANIE 1.

#### Równowagi jonowe

Odpowiadając na poniższe pytania wybierz jedną z trzech odpowiedzi: (a) wzrośnie, (b) zmniejszy się, (c) nie zmieni się (lub zmiana będzie zaniedbywalnie mała).

1. Załóżmy, że mamy roztwór wodny HCl o stężeniu  $10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>, który rozcieńczamy 10-krotnie. Jak zmieni się stężenie jonów wodorowych?
2. Roztwór zawierający kompleks  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  o stężeniu 0,001 mol/dm<sup>3</sup> i amoniak w stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rozcieńczono 10-krotnie. Jak zmieni się stężenie wolnych jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ?
3. Do nasyconego roztworu  $\text{BaSO}_4$  dodano taką samą objętość nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$ . Jak zmieni się stężenie wolnych jonów  $\text{Ba}^{2+}$ ?
4. Do 100 cm<sup>3</sup> roztworu  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup> i amoniaku o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> dodano 0,1 mola stałego  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Jak zmieni się stężenie wolnych jonów  $\text{Ag}^+$ ?
5. Do 50 cm<sup>3</sup> roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> dodano taką samą objętość kwasu octowego o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>. Jak zmieni się stężenie jonów octanowych?

### ZADANIE 2.

#### Iloczyn rozpuszczalności

Do 20 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu AgCl (po oddzieleniu osadu) dodano 10 cm<sup>3</sup> amoniaku o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>, a następnie dodano 100 mg stałego KI. Czy wytrąci się osad AgI?

$$K_{\text{so}}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad K_{\text{so}}(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{Dla kompleksów Ag}^+ \text{ z amoniakiem:} \quad \log \beta_1 = 3,4 \quad \log \beta_2 = 7,4$$

### ZADANIE 3.

#### Równowagi jonowe. Wytrącanie osadu $\text{Mg}(\text{OH})_2$

W 100 cm<sup>3</sup> roztworu znajduje się 0,2 milimola  $\text{MgCl}_2$  i 5 milimoli  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ile cm<sup>3</sup> gazowego amoniaku, w temperaturze 20°C, pod ciśnieniem 1013 hPa, należy wprowadzić do tego roztworu, aby wytrącił się osad  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ?

$$K_{\text{so}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-11} \quad \text{dla jonu } \text{NH}_4^+: K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} \quad R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

### ZADANIE 4.

#### Równowaga reakcji kompleksowania jonów miedzi amoniakiem

Zmieszano po 50 cm<sup>3</sup> roztworu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> i amoniaku o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>. Oblicz stosunek stężenia wolnych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  do całkowitego stężenia wszystkich form Cu(II) w roztworze bezpośrednio po zmieszaniu roztworów (można zaniedbać ubytek  $\text{NH}_3$  związany z kompleksowaniem  $\text{Cu}^{2+}$ ) oraz:

a) po dodaniu do powstałego roztworu 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

b) po dodaniu jeszcze 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

$$\text{Dla kompleksów } \text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3: \log \beta_1 = 4,1 \quad \log \beta_2 = 7,6 \quad \log \beta_3 = 10,5 \quad \log \beta_4 = 12,6.$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

**ZADANIE 5.****Równowagi jonowe - wietrzenie skał wapiennych**

Węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) wchodzący w skład skał wapiennych jest substancją trudno rozpuszczalną w wodzie. Łatwo natomiast rozpuszcza się w roztworach zakwaszonych, efekt ten jest widoczny nawet w obecności dwutlenku węgla jako jedynego związku o charakterze kwasowym. Ustala się wówczas równowaga:



Proces ten jest przykładem wietrzenia chemicznego, czyli zjawiska niszczenia skał (minerałów) pod wpływem wody lub czynników atmosferycznych. Reakcja ta przyczynia się jednocześnie do migracji wapnia i węglanów w środowisku, tworzenia nowych osadów wapiennych i stanowi źródło twardości wody.

Polecenia:

- Wyznacz stałą równowagi zapisanej wyżej reakcji, biorąc pod uwagę następujące równowagi i ich stałe:
  - $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$   $K_{s0} = 4 \cdot 10^{-9}$
  - $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$   $K_H = 0,04$  (gdy ciśnienie  $\text{CO}_2$  wyrażone jest w atm)
  - $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$   $K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7}$
  - $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$   $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$
- Jakie będzie stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  w wodzie pozostającej w równowadze z  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CO}_2$  obecnym w powietrzu w ilości  $3,6 \cdot 10^{-2}\%$  obj. (przy ciśnieniu atmosferycznym 1 atm)?
- Wyjaśnij przyczynę powstawania stalaktytów i stalagmitów (zawierających  $\text{CaCO}_3$ ) w jaskiniach, gdzie dostęp dwutlenku węgla jest ograniczony.

**ZADANIE 6.****Rozpuszczalność związków żelaza**

Wody naturalne zawierają często rozpuszczone związki żelaza. W czasie gotowania wody jej pH może się podwyższyć, osiągając po pewnym czasie wartość 7. Prowadzi to do wytrącenia trudno rozpuszczalnych uwodnionych tlenków lub wodorotlenku żelaza(III).

Polecenia:

- Dlaczego w czasie gotowania wody może nastąpić podwyższenie jej wartości pH?
- Jakie może być najwyższe możliwe stężenie wolnych jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w wodzie naturalnej o pH = 6? Jaki procent tej zawartości żelaza pozostanie w formie rozpuszczalnej (w postaci jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ), gdy w wyniku gotowania pH podwyższy się do 7? Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wynosi  $K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-39}$ .
- Jak na rozpuszczalność  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wpłynie dodanie do wody o odczynie obojętnym następujących substancji: a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , c)  $\text{NH}_3$ , d) KF? Wybierz odpowiedź: wzrośnie, zmaleje, nie zmieni się i krótko uzasadnij.

**ZADANIE 7.****Kompleksy z EDTA**

Anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), oznaczany też symbolem  $Y^{4-}$ , jest ważnym odczynnikiem kompleksującym, znajdującym przede wszystkim zastosowanie w analizie chemicznej. Tworzy kompleksy z wieloma jonami metali przejściowych, a także z jonami wapniowców. W kompleksach tych stosunek ilości metalu do ligandu wynosi 1:1.

Przygotowano dwie próbki (A) i (B) zawierające po  $50 \text{ cm}^3$  roztworu soli wapnia w stężeniu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Do próbki (A) dodano 151 mg soli EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), a do próbki (B) 185 mg tej soli.

Polecenia: Oblicz stężenie wolnych jonów wapnia w obu próbkach. Jak zmieni się stężenie tych jonów, gdy oba roztwory zostaną dwukrotnie rozcieńczone?

Stała trwałości kompleksu  $\text{Ca}^{2+}$  z EDTA wynosi  $\beta = 2 \cdot 10^9$ .

**ZADANIE 8.****Wpływ kwasowości na rozpuszczalność osadów i trwałość kompleksów**

Podwyższenie kwasowości roztworu może spowodować rozpuszczenie trudno rozpuszczalnego osadu oraz rozpad kompleksu. Taki przypadek wystąpi, gdy anion trudno rozpuszczalnej soli oraz ligand wchodzący w skład kompleksu są zasadami Brønsteda. Można to rozpatrzeć na przykładzie trudno rozpuszczalnego  $\text{CaF}_2$  i kompleksu  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Wiedząc, że pH obniżono z 7 do 2, oblicz:

- ile razy wzrośnie rozpuszczalność (stężenie wolnych jonów  $\text{Ca}^{2+}$ )  $\text{CaF}_2$ ,
- ile razy wzrośnie stężenie wolnych jonów  $\text{Al}^{3+}$  w roztworze zawierającym  $\text{AlF}_6^{3-}$  w stężeniu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  i jony fluorkowe w stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ,

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{CaF}_2$ :  $K_{s0} = 3,2 \cdot 10^{-11}$

Stała trwałości kompleksu  $\text{AlF}_6^{3-}$ :  $\beta_6 = 5 \cdot 10^{19}$

Stała dysocjacji kwasowej HF:  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-4}$

**ZADANIE 9.****Punkt izoelektryczny**

Wiedząc, że pI alaniny jest równy 6,02 (punkt izoelektryczny, jest to takie pH, przy którym wypadkowy ładunek aminokwasu jest równy 0), a różnica  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_{a1}$  dla gr.  $-\text{COOH}$ ,  $\text{pK}_{a2}$  dla gr.  $-\text{NH}_3^+$ ) wynosi 7,34 oblicz:

- Wartości  $\text{pK}_{a1}$  i  $\text{pK}_{a2}$ .
- pH roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie 445 mg Ala w 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  i dodanie 50 ml 0,1-molowego roztworu HCl.
- pH roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie 445 mg Ala w 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  i dodanie 50 ml 0,1-molowego roztworu NaOH.

**ZADANIE 10.****Wpływ kwasowości na trwałość kompleksów**

Zmieszano równe objętości roztworów  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  i  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Do jakiej wartości pH należy doprowadzić powstały roztwór, aby stężenia kompleksów  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  i  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  były równe? Jakie będzie wtedy stężenie wolnych (nieskompleksowanych) jonów  $\text{Ag}^+$ ? Jaki ułamek ilości moli wszystkich form srebra(I) stanowią nieskompleksowane jony  $\text{Ag}^+$ ?

Stałe trwałości kompleksów  $\text{Ag}^+$  z  $\text{NH}_3$ :  $\beta_1 = 2,5 \cdot 10^3$      $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^7$

$K_a(\text{NH}_4^+) = 6,3 \cdot 10^{-10}$

**ZADANIE 11.****Równowagi kwasowo-zasadowe**

$500 \text{ cm}^3$  wodnego roztworu amoniaku o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  podzielono na pięć równych części i umieszczono w zlewkach oznaczonych literami a, b, c, d, e. Do poszczególnych zlewek dodano  $0,15$  mola następujących substancji:

- a)  $\text{NH}_3(\text{g})$
- b)  $\text{NaCl}(\text{s})$
- c)  $\text{NaOH}(\text{s})$
- d)  $\text{HCl}(\text{g})$
- e)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

**Polecenia:**

1. Napisz wszystkie równowagi reakcji istniejące w początkowym roztworze amoniaku.
2. Jak zmieni się stężenie jonów  $\text{OH}^-$  pochodzących z reakcji dysocjacji amoniaku po dodaniu do każdej ze zlewek wymienionych powyżej substancji? Odpowiedzi uzasadnij podając, jeżeli to niezbędne, odpowiednie równania reakcji. Zaniedbujemy zmiany objętości roztworów związane z dodaniem poszczególnych substancji.

**ZADANIE 12.****Wpływ procesów chemicznych na rozpuszczalność**

Wiele substancji stałych ulega rozpuszczeniu w wyniku określonych reakcji chemicznych ze składnikami roztworu. Dla wymienionych niżej procesów rozpuszczania zapisz jonowo zbilansowane równania reakcji chemicznych. Jaki typ zjawisk jest odpowiedzialny za rozpuszczanie w każdym przypadku?

- a)  $\text{Cu}$  w stężonym roztworze  $\text{HNO}_3$ .
- b)  $\text{Cu}$  w stężonym roztworze  $\text{CuCl}_2$ .
- c)  $\text{Au}$  w roztworze  $\text{NaCN}$  zawierającym tlen.
- d)  $\text{I}_2$  w roztworze  $\text{KI}$ .
- e) stały  $\text{AgBr}$  w roztworze  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
- f) stały  $\text{CaCO}_3$  w wodzie zawierającej rozpuszczony  $\text{CO}_2$ .

**ZADANIE 13.****Równowagi kompleksowania**

W trzech zlewkach **A**, **B**, **C** umieszczono po 10 cm<sup>3</sup> roztworu FeCl<sub>3</sub> o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Do zlewek dodawano kolejno, oddzielnie, małymi porcjami:

**Zlewka A:** 10 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> roztworu KSCN o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> oraz 10 cm<sup>3</sup> roztworu NaF o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

**Zlewka B:** 10 cm<sup>3</sup> roztworu KSCN o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> roztworu NaF o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> oraz 10 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>.

**Zlewka C:** 10 cm<sup>3</sup> roztworu NaF o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup> oraz 10 cm<sup>3</sup> roztworu KSCN o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

Opierając się na zamieszczonej poniżej tabeli, napisz jonowo reakcje zachodzące w poszczególnych zlewkach. Wiedząc, że kompleksy fluorkowe żelaza są bezbarwne, kompleksy rodankowe krwistoczerwone, kompleksy EDTA cytrynowe a roztwór chlorku żelaza(III) ma kolor jasno-bursztynowy określ, jak zmieniać się będą kolory roztworów w poszczególnych zlewkach podczas dodawania do nich kolejnego składnika. Wyjaśnij, z jakiego powodu część reakcji przebiega inne zaś nie.

Wiedząc, że maksymalna liczba koordynacyjna żelaza w kompleksach z SCN<sup>-</sup> wynosi 6, w kompleksach z F<sup>-</sup> cztery, zaś w kompleksach z EDTA jeden określ budowę przestrzenną kompleksów żelaza z SCN<sup>-</sup> oraz F<sup>-</sup> dla maksymalnej liczby ligandów.

Ligand	Logarytmy stałych trwałości					
	log β <sub>1</sub>	log β <sub>2</sub>	log β <sub>3</sub>	log β <sub>4</sub>	log β <sub>5</sub>	log β <sub>6</sub>
F <sup>-</sup>	5,2	9,2	11,9			
SCN <sup>-</sup>	2,3	4,2	5,6	6,4	6,4	4,0
EDTA	25,1					

**ZADANIE 14.****Zastosowanie tiosiarczianu sodu w procesie fotograficznym**

Tiosiarczan (VI) sodu, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jest substancją wykorzystywaną jako utrwalacz fotograficzny. Jego działanie polega na usuwaniu nienaświetlonego bromku srebra z emulsji przez tworzenie trwałych kompleksów z jonami Ag<sup>+</sup>.

Odbitka fotograficzna o formacie 13 x 18 cm, jest pokryta emulsją, w której zawartość srebra wynosi 0,4 mg/cm<sup>2</sup>. Odbitka ta jest utrwalana w 0,25 dm<sup>3</sup> roztworu utrwalacza.

Polecenia:

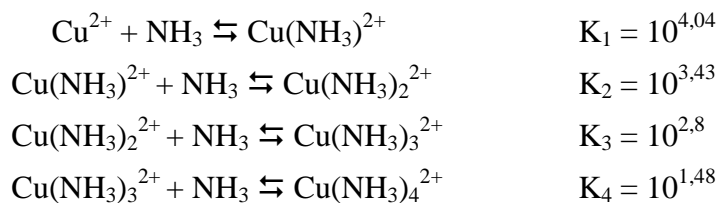
- Zapisz równanie reakcji przebiegającej w procesie utrwalania.
- Jakiej minimalnej ilości Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (w gramach) należy użyć w celu sporządzenia 0,25 dm<sup>3</sup> roztworu utrwalacza, aby mieć pewność, że utrwalanie będzie całkowite, tzn. że nienaświetlony AgBr zostanie całkowicie usunięty z emulsji ?

Iloczyn rozpuszczalności AgBr  $K_{so} = 5,0 \cdot 10^{-13}$

Stała trwałości kompleksu [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>  $\beta = 3,16 \cdot 10^{13}$

**ZADANIE 15.****Kompleksy miedzi(II)**

W temperaturze 25°C wyznaczono stałe równowagi następujących reakcji:

Polecenia:

- Oblicz wartość stałej równowagi ( $K_{\text{sum}}$ ) reakcji:  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .
- Oblicz ułamek molowy jonów  $\text{Cu}^{2+}$  ( $x_{\text{Cu}^{2+}}$ ) w roztworze zawierającym niezwiązany amoniak o stężeniu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Wykaż, że ułamek molowy  $x_{\text{Cu}^{2+}}$  nie zależy od całkowitego stężenia miedzi w roztworze.
- W temperaturze 25°C, iloczyn rozpuszczalności szczawianu miedzi(II) wynosi  $4,43\cdot 10^{-10}$ . Sprawdź, czy po zmieszaniu  $100 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego kationy miedzi o całkowitym stężeniu  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  i niezwiązany amoniak o stężeniu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ze  $100 \text{ cm}^3$  roztworu szczawianu disodu o stężeniu  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , wytrąci się  $\text{CuC}_2\text{O}_4$ . Załóż, że objętość otrzymanego roztworu jest sumą objętości składników oraz, że można pominąć wzrost stężenia amoniaku spowodowany częściowym rozkładem kompleksu.

**ZADANIE 16.****Złożone równowagi jonowe**

Zmieszano równe objętości (po  $50 \text{ cm}^3$ ) roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,002 \text{ mol}/\text{dm}^3$  oraz  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Do powstałego roztworu wprowadzono jeszcze  $0,02$  mola  $\text{HCl}$  (przyjmij, że objętość końcowa roztworu wynosi  $100 \text{ cm}^3$ ).

Polecenia:

- Przeprowadź odpowiednie obliczenia i oceń, czy wytrąci się osad  $\text{AgCl}$ .
- Oblicz stężenia wszystkich jonów obecnych w roztworze.

Stała dysocjacji kwasowej  $\text{NH}_4^+$ :  $K_a = 6\cdot 10^{-10}$

Iloczyn jonowy wody:  $K_W = 10^{-14}$

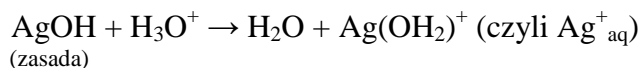
Iloczyn rozpuszczalności  $\text{AgCl}$ :  $K_{s0} = 1,6\cdot 10^{-10}$

Stałe trwałości kompleksów  $\text{Ag}^+$  z  $\text{NH}_3$ :  $\beta_1 = 2,5\cdot 10^3$   $\beta_2 = 2,5\cdot 10^7$

**ZADANIE 17.****Amfoteryczność**

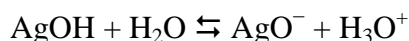
Niektóre trudno rozpuszczalne wodorotlenki wykazują, w zależności od środowiska, właściwości kwasowe lub zasadowe i takie wodorotlenki nazywamy amfoterycznymi. Z punktu widzenia teorii Brønsteda wodorotlenki te mogą być donorami protonu (kwasami) lub akceptorami protonu (zasadami).

Rozpatrzmy przykład trudno rozpuszczalnego wodorotlenku srebra(I), który może ulegać reakcjom opisanym równaniami:



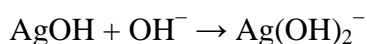
Dzięki temu wodorotlenek srebra(I) ulega częściowemu rozpuszczeniu zarówno w środowisku kwaśnym jak i silnie zasadowym.

AgOH jako kwas Brønsteda może też ulegać reakcji dysocjacji kwasowej:



opisywanej stałą równowagi – dysocjacji,  $K_a$ .

Reakcję rozpuszczania AgOH w środowisku silnie zasadowym można też traktować jako kompleksowanie jonów srebra(I) jonami  $\text{OH}^-$ :



Jony  $\text{AgO}^-$  i  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  reprezentują praktycznie tę samą formę srebra(I), ponieważ różnią się tylko stopniem uwodnienia, trudnym do jednoznacznego określenia eksperymentalnego (różnią się obecnością jednej cząsteczki wody, jak np. jony  $\text{H}^+$  i  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

**Polecenia:**

- Zapisz wyrażenie opisujące stałą  $K_a$  dla AgOH. Oblicz stężenie jonów  $\text{AgO}^-$  w roztworze NaOH o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Oblicz, jakie w tych warunkach będzie stężenie wolnych jonów  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Ag}^+_{\text{aq}}$ ).
- Wykaż, że dominującą rozpuszczalną formą srebra(I) w wymienionym roztworze będzie  $\text{AgO}^-$ .
- Korzystając z danych zawartych w treści zadania wyznacz wartość sumarycznej stałej trwałości kompleksu  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  (czyli stałą równowagi reakcji:  $\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{OH})_2^-$ ).

Stała dysocjacji kwasowej AgOH:  $K_a = 2 \cdot 10^{-18}$

Iloczyn rozpuszczalności AgOH:  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-8}$

Iloczyn jonowy wody:  $K_w = 10^{-14}$





**ZADANIE 20.****Rozpuszczalność wodorotlenków****Część A**

Wodorotlenek wapnia jest związkami o umiarkowanej rozpuszczalności w wodzie. Dlatego wartość jego iloczynu rozpuszczalności można dość łatwo wyznaczyć mieszając ze sobą roztwory soli wapnia i mocnej zasady o znanych stężeniach i obserwując, czy wytrąca się osad.

Do trzech naczyń wprowadzono roztwór NaOH o stężeniu  $0,15 \text{ mol/dm}^3$  i objętości  $V$ . Następnie do każdego z tych naczyń dodano porcję roztworu  $\text{CaCl}_2$  o tej samej objętości  $V$ , ale o różnych stężeniach. Do pierwszego naczynia wprowadzono roztwór  $\text{CaCl}_2$  o stężeniu  $0,0010$ , do drugiego:  $0,0020$ , a do trzeciego:  $0,020 \text{ mol/dm}^3$ . W dwóch roztworach (powstałych po zmieszaniu roztworów  $\text{CaCl}_2$  i NaOH) wytrącił się osad. Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .

Polecenia:

1. Określ, w jakich granicach zawiera się wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .
2. Oblicz, w jakim zakresie mieści się stężenie oraz wartość pH nasyconego roztworu tego wodorotlenku.
3. Opisz i wyjaśnij (bez prowadzenia obliczeń), jak zmieni się wartość pH nasyconego roztworu wodorotlenku wapnia w wyniku:
  - I. rozcieńczenia,
  - II. dodatku roztworu mocnego kwasu,
  - III. dodatku roztworu mocnej zasady.

Założ, że w każdym przypadku, przed dodaniem wody lub odpowiedniego roztworu oraz po ich dodaniu, istnieje równowaga między osadem i roztworem.

**Część B**

Niektóre wodorotlenki są znacznie trudniej rozpuszczalne niż wodorotlenek wapnia i wytrącają się już w środowisku kwaśnym.

Polecenia:

1. Oblicz, przy jakiej wartości pH może wytrącić się osad z roztworu zawierającego  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  o stężeniu  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ , jeżeli iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  można przyjąć za równy  $2 \cdot 10^{-39}$ .
2. W kolbie przygotowano roztwór zawierający  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  w stężeniu  $0,010 \text{ mol/dm}^3$  i kwas azotowy(V). Wartość pH tego roztworu wynosiła  $1,5$ . Czy w wyniku 10-krotnego rozcieńczenia takiego roztworu (czystą wodą) może wytrącić się osad? Odpowiedź uzasadnij przeprowadzając odpowiednie obliczenia.

**ZADANIE 21.****Jednorazowe testy chemiczne**

Jednym z kierunków rozwoju chemii analitycznej jest opracowywanie prostych i szybkich metod identyfikacji składu próbek i zawartości ich składników. Wygodnym narzędziem analitycznym stają się tzw. szybkie / suche testy, np. w postaci pasków zawierających odpowiednie odczynniki, które po zanurzeniu do roztworu próbki przyjmują pewne zabarwienie. Na podstawie tego można określić stężenie analizowanej substancji

Rozwiązując zadanie zapoznasz się z zasadą działania testu paskowego służącego do określania stężenia jonów chlorkowych w solance. Pole testowe zawiera czerwonobrunatno zabarwiony dichromian(VI) srebra. W wyniku reakcji z jonami chlorkowymi następuje zmiana zabarwienia, na podstawie której określane jest stężenie NaCl w analizowanym roztworze.

Polecenia:

- Zapisz w formie jonowej równanie reakcji przebiegającej po zanurzeniu paska testowego w roztworze zawierającym NaCl. Określ, jakie zmiany barwy towarzyszą tej reakcji.
- Na podstawie podanych wartości iloczynów rozpuszczalności wykaż, że powyższa reakcja przebiega do końca „w prawo” (dowodząc, że stała równowagi tej reakcji jest dużo większa od 1).
- Po zalkalizowaniu roztworu zawierającego jony dichromianowe(VI) następuje odwracalna zmiana barwy. Zapisz w formie jonowej równanie przebiegającej reakcji i określ barwę produktu.
- W opisanej analizie niektóre substancje mogą zakłócać pomiar (np. wskazywać pozytywny wynik w nieobecności jonów chlorkowych lub powodować powstawanie związków o innej barwie, utrudniającej korzystanie z testu). Czy wymienione jony / cząsteczki w stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ :  $\Gamma$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_3$  będą przeszkadzały w analizie? Odpowiedź uzasadnij.
- W analizie przeszkadzają również substancje, które mogą być utleniane przez jony  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , np. nadtlenek wodoru. Zapisz w formie jonowej równanie reakcji jonów  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  z nadtlenkiem wodoru w środowisku kwaśnym. Przedstaw równania reakcji połówkowych, które są podstawą bilansu elektronowego.

Wartości iloczynów rozpuszczalności:  $K_{s0}(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$

$$K_{s0}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{s0}(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17}$$

**ZADANIE 22.****Rozpuszczalność a iloczyn rozpuszczalności**

Oblicz rozpuszczalność molową w wodzie następujących związków:  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  i  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Iloczyny rozpuszczalności,  $K_{s0}$  wynoszą:

$$\text{Mn}(\text{OH})_2: \quad 2 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]: \quad 1 \cdot 10^{-41}$$

$$\text{In}(\text{OH})_3: \quad 5 \cdot 10^{-34}$$

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2: \quad 1,3 \cdot 10^{-18}$$

## Etap 2.

### ZADANIE 23.

#### Heksacyjanożelaziany

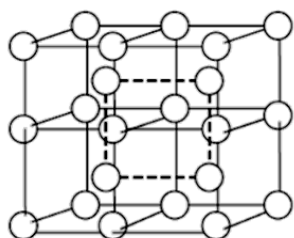
Jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ , tworzą z jonami cyjankowymi trwałe kompleksy o wzorach:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  i  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Po zmieszaniu roztworów  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  powstaje ciemnoniebieski osad o składzie zależnym od proporcji użytych składników (produkt ten bywa stosowany jako pigment malarski od początku XVIII w. i był używany m.in. do barwienia mundurów żołnierzy pruskich).

Reakcja między  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  w obecności nadmiaru  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  prowadzi do powstania osadu związku  $\mathbf{Z}_1$ , który nie zawiera potasu, zawiera natomiast 45,5% mas. żelaza. Gdy nie stosuje się nadmiaru  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , produktem reakcji jest inny trudno rozpuszczalny związek ( $\mathbf{Z}_2$ ), zawierający 12,7% masowych potasu. Jony żelaza w związku  $\mathbf{Z}_2$  tworzą sieć przestrzenną typu NaCl, gdzie jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  zostały zastąpione odpowiednio przez kationy  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , (jon  $\text{Fe}^{3+}$  sąsiaduje z 6 jonami  $\text{Fe}^{2+}$  a jon  $\text{Fe}^{2+}$  sąsiaduje z 6 jonami  $\text{Fe}^{3+}$ ). Jony  $\text{CN}^-$  ułożone są na linii prostej łączącej jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ .

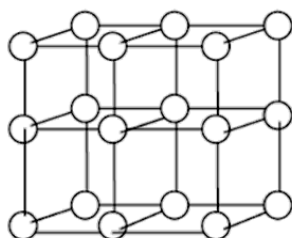
#### Polecenia:

- Przeprowadź obliczenia pozwalające stwierdzić, czy roztwór, w którym stężenie jonów kompleksowych  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  wynosi  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ , nie jest toksyczny ze względu na obecność wolnych jonów  $\text{CN}^-$ , tzn. czy zawartość tych jonów nie przekracza  $0,07 \text{ mg/dm}^3$  (można założyć, że jedynymi produktami dysocjacji kompleksu są jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{CN}^-$ ). Stała trwałości kompleksu  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\beta = 10^{37}$ .
- Zapisz w formie skróconej jonowej równanie reakcji, prowadzącej do otrzymania produktu  $\mathbf{Z}_1$ .
- Wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności powstałego związku wynosi  $K = 3 \cdot 10^{-41}$ , wyznacz jego rozpuszczalność molową (przyjmij dla uproszczenia, że jon kompleksowy nie ulega dysocjacji).
- Zapisz w formie skróconej jonowej, równanie reakcji, w wyniku której powstaje produkt  $\mathbf{Z}_2$ .
- Poniżej, na rysunkach **A**, **B** i **C**, przedstawione są struktury trzech rodzajów sieci przestrzennych. Wybierz spośród nich tę, która odpowiada związkowi  $\mathbf{Z}_2$  i przerysuj ją do swojego arkusza odpowiedzi. Opisz puste kółka symbolami jonów  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ , zgodnie z ich rzeczywistym rozmieszczeniem w sieci krystalicznej.

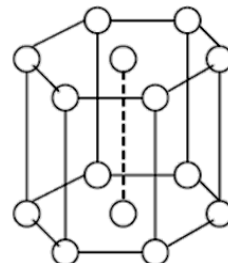
**A**



**B**



**C**



- Wiedząc, że jon  $\text{K}^+$  sąsiaduje łącznie z 8 jonami żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ ) znajdującymi się w jednakowej odległości od niego, naszkicuj rozmieszczenie tych jonów wokół jednego jonu  $\text{K}^+$ .

Wartości mas molowych wynoszą:

C – 12,011 g/mol

N – 14,01 g/mol

K – 39,10 g/mol

Fe – 55,85 g/mol

**ZADANIE 24.****Wietrzenie minerałów węglanowych**

Ważnym składnikiem niektórych skał i minerałów są węglany trudno rozpuszczalne w wodzie. Substancje te łatwo ulegają rozkładowi (wietrzeniu) pod wpływem wody i czynników atmosferycznych. Rozważymy ten proces na przykładzie węglanu wapnia.

Polecenia:

1. Zapisz jonowo równanie reakcji rozkładu stałego węglanu wapnia w wodzie zawierającej rozpuszczony dwutlenek węgla.
2. Oblicz pH wody zawierającej 0,01 % wag.  $\text{CO}_2$  (gęstość tego roztworu:  $1 \text{ g/cm}^3$ , przy obliczaniu pH można uwzględnić tylko 1 etap dysocjacji). Jakie będzie wtedy stężenie jonów  $\text{CO}_3^{2-}$ ?
3. W wyniku przebiegającej reakcji rozkładu węglanu wapnia, pH wzrosło do wartości 8,4. Zakładając, że całkowite stężenie molowe form węglanowych w wodzie ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) jest takie, jak wyznaczone w punkcie 2, oblicz stężenie wolnych jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  w tym roztworze.
4. Oblicz rozpuszczalność molową  $\text{CaCO}_3$  oraz rozpuszczalność wyrażoną w gramach  $\text{CaCO}_3$  na  $1 \text{ dm}^3$  roztworu, przy takim stężeniu jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  i pH jak w punkcie 3 (zakładając, że rozpuszczalność molowa jest równa stężeniu jonów wapnia, wzrost ogólnej zawartości węglanów w wyniku rozpuszczenia  $\text{CaCO}_3$  pomijamy).
5. Wyjaśnij przyczynę powstawania stalaktytów i stalagmitów (zawierających  $\text{CaCO}_3$ ) w jaskiniach, gdzie woda pozbawiona jest  $\text{CO}_2$ .

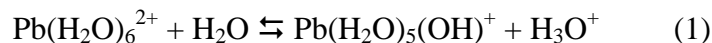
Stałe dysocjacji:  $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$        $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$ .

Stała  $K_{a1}$  jest wyrażona względem sumy  $\text{CO}_2$  (dominujący udział) i  $\text{H}_2\text{CO}_3$  obecnych w roztworze.

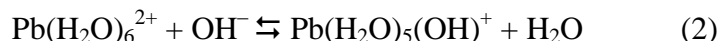
Iloczyn rozpuszczalności  $\text{CaCO}_3$ :  $K_{s0} = 4 \cdot 10^{-9}$ .

**ZADANIE 25.****Kwasowe właściwości akwajonów ołowiu(II)**

Rozpuszczone sole ołowiu(II) mogą ulegać hydrolizie prowadzącej do zakwaszenia roztworu. W rzeczywistości proces ten jest dysocjacją kwasową akwajonów ołowiu(II) (mających właściwości kwasu Brønsteda) w roztworach. Zakładając, że w sferze hydratacyjnej jonu ołowiu(II) znajduje się 6 cząsteczek wody, równowagę dysocjacji można opisać równaniem (1):



Produkt reakcji,  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  można też uważać za wynik kompleksowania jonów ołowiu(II) przez jony  $\text{OH}^-$ , opisanego równaniem (2):



Ołów i jego związki są silnie toksyczne. Istotne zagrożenie dla środowiska mogą stanowić zużyte akumulatory samochodowe, a w nich m.in. słabo rozpuszczalny siarczan(VI) ołowiu(II). Ponieważ jednak ołów(II), jak wspomniano wyżej, wykazuje właściwości kwasowe, to rozpuszczalność  $\text{PbSO}_4$  i związane z tym zagrożenia będą zależały od pH środowiska, w jakim osad ten się znajduje.

Polecenia:

- Korzystając z podanej niżej wartości stałej trwałości kompleksu  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  wyznacz wartość stałej dysocjacji kwasowej,  $K_a$ , dla akwajonów  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  uczestniczących w równowadze (1).
- Oblicz pH roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i oceń, jaki procent rozpuszczalnych form ołowiu(II) występuje w postaci  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ .
- Podobnie jak dla typowych słabych kwasów, przy rozcieńczaniu roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  stopień dysocjacji z wytworzeniem  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  będzie wzrastał. W roztworze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  stopień dysocjacji będzie już dość duży. Oblicz, do jakiej wartości pH (np. przez zakwaszenie za pomocą  $\text{HNO}_3$ ) należy doprowadzić roztwór  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , aby zawartość formy  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  wśród rozpuszczalnych form ołowiu(II) nie przekraczała 1%.
- Oblicz i porównaj rozpuszczalność molową  $\text{PbSO}_4$  w roztworach o  $\text{pH} = 4$  i  $\text{pH} = 8$ . Dla roztworu o  $\text{pH} = 8$  określ, jaki procent całkowitej zawartości rozpuszczalnych form ołowiu(II) stanowi  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ . W obliczeniach można pominąć efekt protonowania jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Napisz odpowiednie równanie Nernsta i oblicz potencjał elektrody z metalicznego ołowiu zanurzonej w nasyconym roztworze  $\text{PbSO}_4$ , przy  $\text{pH} = 4$  i  $\text{pH} = 8$  (w temp.  $25^\circ\text{C}$ ). W obliczeniach potencjału należy uwzględnić tylko te jony ołowiu(II), które nie uległy hydrolizie, czyli  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

Stała trwałości kompleksu $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ :	$\beta = 3 \cdot 10^7$
Iloczyn rozpuszczalności $\text{PbSO}_4$ :	$K_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Potencjał standardowy dla układu $\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$ :	$E_0 = -0,126 \text{ V}$
Iloczyn jonowy wody:	$K_w = 10^{-14}$
Stała gazowa:	$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
Stała Faraday'a:	$F = 96484 \text{ C/mol}$

**ZADANIE 26.****Rozpuszczalność fosforanu(V) wapnia**

Szkliwo stanowiące powierzchnię korony zęba jest najtwardszą tkanką ludzkiego organizmu. Składa się prawie wyłącznie z substancji nieorganicznych występujących w postaci kryształów hydroksyapatytu - minerału zawierającego  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ze względu na obecność m.in. grup fosforanowych(V) (zasada Brønsteda) rozpuszczalność tego związku zwiększa się w środowisku kwaśnym. Dlatego spożywanie w nadmiarze kwaśnych potraw i napojów może prowadzić do erozji szkliwa. Dotyczy to zwłaszcza słodzonych napojów typu Cola, gdzie w smaku nie odczuwa się dużej kwasowości (pH około 2).

Zadanie dotyczy wpływu zakwaszenia na rozpuszczalność osadu soli zawierającej wapń i fosfor na przykładzie związku prostszeo niż hydroksyapatyt – fosforanu(V) wapnia,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Polecenia:

- a) Zapisz równanie opisujące równowagę rozpuszczania / osadzania  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Oblicz rozpuszczalność molową tej soli przy założeniu, że jony (w tym fosforanowe(V)) nie ulegają reakcjom ze składnikami roztworu. Bez przeprowadzania obliczeń odpowiedz, czy rzeczywista rozpuszczalność molowa  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  w środowisku obojętnym jest większa czy mniejsza od obliczonej przy przyjętym założeniu.
- b) Przeprowadzając odpowiednie obliczenia określ:
- I. graniczne wartości pH, pomiędzy którymi dominującą formą fosforanu(V) jest jon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .
  - II. graniczne wartości pH, pomiędzy którymi dominującą formą fosforanu(V) jest jon  $\text{HPO}_4^{2-}$ .
- Przyjmujemy, że udział molowy każdej innej formy fosforanu(V) jest mniejszy niż 1% zawartości formy dominującej.
- c) Określ, jaki odczyn (kwaśny, zasadowy czy obojętny) będą wykazywać (oddzielnie) roztwory  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oraz  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Odpowiedź krótko uzasadnij.
- d) Na podstawie rezultatów otrzymanych w poprzednich punktach zadania wskaż formę fosforanu(V), której udział jest największy w środowisku niezbyt silnie kwaśnym (pH większe od 3). Następnie, zakładając dominację wskazanej formy, oblicz maksymalną wartość pH, przy której próbka  $1 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu w  $100 \text{ cm}^3$  roztworu. Sprawdź, czy założenie o dominacji wybranej formy fosforanu(V) dla wyznaczonej wartości pH rzeczywiście jest spełnione.

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $K_{s0} = 1 \cdot 10^{-26}$

Stałe dysocjacji  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$

$K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$

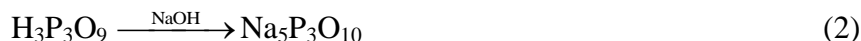
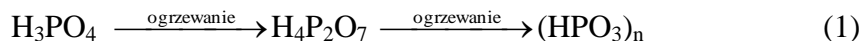
$K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$

Masy molowe: Ca: 40,08 g/mol P: 30,97 g/mol O: 16,00 g/mol

**ZADANIE 27.****Fosforany - zmniejszanie twardości wody**

Kwas ortofosforowy może ulegać reakcjom kondensacji prowadzącym do powstania związków zawierających różną liczbę atomów fosforu. W pewnych warunkach mogą powstawać też polimery.

1. Zapisz wzory strukturalne związków fosforu uczestniczących w poniższych reakcjach:



Niektóre z tych związków, np.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , po rozpuszczeniu w wodzie mogą być stosowane jako detergenty w przemyśle lub jako środki zmniejszające twardość wody, stanowiące m.in. składnik proszków do prania.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  można otrzymać dwojako:

- a) w reakcji (2),
- b) przez syntezę z odpowiednich tlenków w wysokiej temperaturze.

2. Zapisz zbilansowane równania opisujące procesy a) i b).

Jony  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  mogą kompleksować jony  $\text{Ca}^{2+}$  (jeden jon  $\text{Ca}^{2+}$  przyłącza jeden ligand), dzięki czemu powodują zmiękczenie wody.

3. Jakie minimalne stężenie  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  byłoby potrzebne dla uniknięcia wytrącania osadu  $\text{CaCO}_3$  z roztworu  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  o stężeniu  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , gdyby wszystkie jony  $\text{HCO}_3^-$  w podwyższonej temperaturze przeszły w  $\text{CO}_3^{2-}$  (zapisz równanie reakcji)? Załóż, że jedynym źródłem jonów  $\text{HCO}_3^-$  był rozpuszczony  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Stała trwałości kompleksu  $\text{Ca}^{2+}$  z jonem  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ :  $\beta = 2 \cdot 10^6$

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{CaCO}_3$ :  $K_{s0} = 4 \cdot 10^{-9}$



## Etap 3.

### ZADANIE 28.

#### Rozdzielanie anionów chlorkowych i bromkowych

Jednym z typowych problemów chemicznych jest rozdzielanie substancji. Metody rozdzielania mogą wykorzystywać m.in. różnice w rozpuszczalności osadów. Jeżeli jednak różnice te nie są duże, konieczne jest precyzyjne dobranie warunków strącania, tak aby rozdzielanie było możliwie pełne (ilościowe). W dobraniu takich warunków pomocne mogą być reakcje kompleksowania i protolizy. Rozwiązując poniższy modelowy problem zobaczysz, jakie warunki sprzyjają optymalnemu rozdzielaniu jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$  za pomocą reakcji z azotanem srebra w roztworze.

Do próbki zawierającej 0,1 milimola KBr i 0,1 milimola KCl dodano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_3$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  i  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Końcowa objętość próbki wynosiła praktycznie  $200 \text{ cm}^3$ . W takich warunkach osady  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgBr}$  nie wytrącają się.

#### Polecenia:

1. Oblicz pH otrzymanego roztworu.
2. Do tego roztworu dodano stopniowo roztwór  $\text{HClO}_4$  o stężeniu  $5 \text{ mol/dm}^3$  dwoma porcjami:  $18 \text{ cm}^3$ , a następnie jeszcze  $2 \text{ cm}^3$ . Dla obu przypadków oblicz pH roztworu, na podstawie odpowiednich obliczeń sprawdź, czy wytrącił się osad oraz wyznacz współczynnik rozdziału jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$ .
3. Skomentuj zależność współczynnika rozdziału od pH roztworu (bez dodatku i z dodatkami  $\text{HClO}_4$ ).

Współczynnik rozdziału,  $P$ , jest tu zdefiniowany następująco:

$$P = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Br}^-)}{n_0(\text{Cl}^-)} \cdot 100\%$$

$n(\text{Cl}^-)$  i  $n(\text{Br}^-)$  stanowią ilości moli jonów chlorkowych i bromkowych pozostających w roztworze,  $n_0(\text{Cl}^-)$  jest całkowitą ilością moli jonów chlorkowych w układzie (w roztworze i ewentualnie w osadzie). Przy braku rozdzielania jonów  $P = 0\%$ , przy idealnym rozdzielaniu  $P = 100\%$ .

Iloczyny rozpuszczalności:  $K_{\text{so}}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

$$K_{\text{so}}(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+) = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

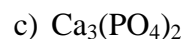
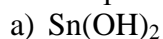
Dla kompleksów  $\text{Ag}^+$  z  $\text{NH}_3$  stałe trwałości wynoszą:  $\beta_1 = 2,5 \cdot 10^3$   $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^7$

Masy molowe [g/mol]: H – 1    C – 12    N – 14    O – 16    Na – 23    Cl – 35,5

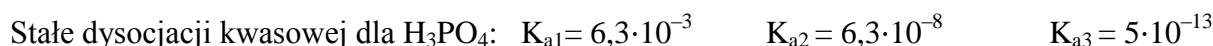
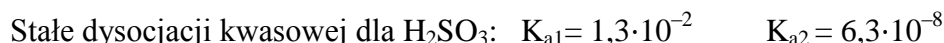
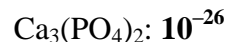
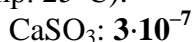
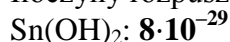
**ZADANIE 29.****Odczyn nasyconych roztworów związków nieorganicznych**

Nasycone roztwory soli i wodorotlenków mogą charakteryzować się różną wartością pH, w zależności od ich rozpuszczalności i właściwości kwasowo-zasadowych form obecnych w roztworze.

Oblicz pH nasyconych roztworów, w temp. 25°C:



Iloczyny rozpuszczalności (w temp. 25°C):

**ZADANIE 30.****Konkurencyjne równowagi**

Reakcje kompleksowania są często stosowane w analizie chemicznej do rozdzielania mieszanin jonów. Efektywne kompleksowanie wymaga doboru odpowiedniego środowiska reakcji, gdyż w roztworach o odczynie alkalicznym mogą się wytrącać wodorotlenki niektórych metali, a w roztworach o zbyt niskim pH, protonowanie ligandu może utrudniać tworzenie kompleksów.

Efekty te można prześledzić na przykładzie szczawianowych kompleksów jonów żelaza(III). Przygotowano dwa roztwory (**A** i **B**) azotan(V) żelaza(III) o stężeniu  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Dodatkowo, roztwór **A** zawierał kwas szczawiovowy ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) w stężeniu 0,10 mol/dm<sup>3</sup>, a roztwór **B** zawierał szczawian sodu ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), również w stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

Polecenia:

- Oblicz pH i stężenie wolnych jonów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  w roztworach **A** i **B**.
- Przeprowadzając odpowiednie obliczenia wykaż, że w jednym z tych roztworów wytrąci się osad  $\text{Fe(OH)}_3$ .
- Dla roztworu, w którym nie wytrąca się osad, oblicz, jaki ułamek całkowitego stężenia wszystkich rozpuszczalnych form żelaza(III) stanowi kompleks z maksymalną liczbą ligandów, czyli  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .
- Oceń, który z wymienionych w zadaniu roztworów (kwasu szczawiovowego czy szczawianu sodu) jest bardziej przydatny do oddzielania jonów  $\text{Fe(III)}$  w postaci kompleksów szczawianowych. Określ, jaki procent całkowitej ilości żelaza(III) pozostaje w tym roztworze w postaci wolnych jonów  $\text{Fe}^{3+}$ .

Korzystając z uproszczonych zależności należy wykazywać słuszność stosowanych przybliżeń.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości stałych:

Sumaryczne stałe trwałości kompleksów  $\text{Fe}^{3+}$  z jonami  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ :

$$\beta_1 = 1 \cdot 10^8 \quad \beta_2 = 2 \cdot 10^{14} \quad \beta_3 = 3 \cdot 10^{18}$$

Stałe dysocjacji  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

$$K_{a1} = 0,05 \quad K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5}$$

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe(OH)}_3$ :

$$K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-39}$$

**ZADANIE 31.****Usuwanie rdzy**

Do substancji ułatwiających usuwanie śladów korozji oraz jej skutków, np. umożliwiających otwieranie zardzewiałych kłódek, należy roztwór kwasu fosforowego(V). Jego skuteczność wynika zarówno z niskiej wartości pH, sprzyjającej rozpuszczaniu tlenków / wodorotlenków żelaza(III), jak i zdolności kompleksowania jonów żelaza(III) przez jony fosforanowe(V). Produkty korozji stali mają złożony skład, ale dla uproszczenia przyjmiemy, że zawierają wyłącznie wodorotlenek żelaza(III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Polecenia:

- Oblicz pH roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Wyznacz stopień dysocjacji tego kwasu oraz oblicz stężenia wszystkich form fosforanu(V) w tym roztworze:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Do roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  dodano azotanu(V) żelaza(III), tak aby całkowite stężenie żelaza(III) wynosiło  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Oblicz udział procentowy (w stosunku do całkowitej zawartości żelaza(III) w roztworze) kompleksów  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  oraz wolnych jonów (akwajonów)  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Oblicz rozpuszczalność molową  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  w czystej wodzie. Oceń, jaką wartość pH ma nasycony roztwór  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Odpowiedź uzasadnij.
- Wyprowadź równanie umożliwiające obliczenie rozpuszczalności molowej  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (zakładamy dla uproszczenia, że pH roztworu i stężenie poszczególnych form fosforanów(V) nie zmieniają się w wyniku rozpuszczania  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).
- Oblicz, czy porcja  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o masie  $0,10 \text{ g}$  ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu w  $1 \text{ dm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
- Oblicz, ile razy rozpuszczalność molowa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jest większa od rozpuszczalności w roztworze o tej samej wartości pH, lecz nie wykazującym właściwości kompleksujących wobec jonów  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Uwaga:** Jeżeli w obliczeniach przyjmowane są jakieś uproszczenia, to należy je uzasadnić.

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-39}$

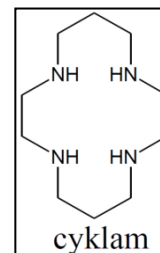
Stałe dysocjacji  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$        $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$        $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$

Stałe trwałości kompleksów  $\text{Fe}^{3+}$   
 z jednym jonem  $\text{HPO}_4^{2-}$ :  $\beta_1 = 2 \cdot 10^8$   
 z jednym jonem  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :  $\beta_1^* = 3 \cdot 10^3$

Masy molowe:      Fe:  $55,85 \text{ g/mol}$       O:  $16,00 \text{ g/mol}$       H:  $1,01 \text{ g/mol}$ .

**ZADANIE 32.****Kompleksy z cyklamem**

1,4,8,11-tetra-azacyklotetradekan (nazywany cyklamem) jest ligandem azamakrocyklicznym, zawierającym cztery miejsca koordynacyjne przy atomach azotu. Ligand ten może tworzyć z kationami metali ciężkich kompleksy o stechiometrii 1:1. Kompleksy te znajdują zastosowanie jako katalizatory, a także mogą mieć znaczenie medyczne, gdyż wpływają na przebieg istotnych procesów o znaczeniu biologicznym. Kompleksy są trwałe w zakresie pH ograniczonym przez niekorzystny efekt protonowania atomów azotu (właściwości kompleksujące ma jedynie obojętna cząsteczka) oraz możliwość wytrącania osadów wodorotlenków metali ciężkich.



Zadanie dotyczy ogólnych warunków trwałości kompleksów z cyklamem w buforowanych roztworach o stałym  $\text{pH} = 7$ . Znajomość tych warunków pozwala stwierdzić, czy konkretne jony metali tworzą wystarczająco trwałe kompleksy. Rozwiązując zadanie przyjmij założenia o dominacji określonych protonowanych form ligandu.

Polecenia:

- Oblicz stężenie obojętnego ligandu w roztworze o całkowitym stężeniu cyklami (formy protonowane i nieprotonowana) wynoszącym  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  ( $\text{pH} = 7$ ).
- Wyznacz stosunek stałej trwałości,  $\beta$ , i tzw. „warunkowej” stałej trwałości kompleksu,  $\beta'$ , gdzie:  $\beta' = [\text{ML}]/([\text{M}]c\text{L})$ ,  $[\text{ML}]$  jest stężeniem kompleksu,  $[\text{M}]$  stężeniem wolnych jonów metalu (w symbolach M, ML pomijamy ładunek),  $c\text{L}$  jest sumarycznym stężeniem cyklamu (formy protonowane i nieprotonowana), który nie jest związany z jonami metalu.
- Podaj odpowiednie równanie i oblicz minimalną wartość stałej trwałości,  $\beta$ , dla której w roztworze o  $\text{pH} = 7$ , przynajmniej 99,9% jonów metalu jest kompleksowanych, dla  $c\text{L} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ .
- Jony metali ciężkich o ładunku  $2+$  mogą tworzyć osady wodorotlenków. Jaką minimalną wartość musiałaby wykazywać stała trwałości,  $\beta$ , aby w roztworze zawierającym cyklam i jony metalu (przy  $\text{pH} = 7$ ) nie wytrącił się osad wodorotlenku? W tym celu (w sposób ogólny) wyraż stałą  $\beta$  jako funkcję iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku,  $K_{s0}$ , niektórych innych stałych równowagi podanych w zadaniu oraz stężeń ML i  $c\text{L}$ .
- Sprawdź, czy kationy  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  spełniają warunki wyznaczone w punktach c) i d) dla  $[\text{ML}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$  i  $c\text{L} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Dla kompleksu z jonami nikiel(II) oblicz, jakie jest w tych warunkach stężenie nieskompleksowanych jonów nikiel. Jak zmieni się to stężenie po dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu?

Stałe dysocjacji kwasowej (L jest formą przedstawioną na rysunku)

$$K_{a1} \text{ (dla } \text{H}_4\text{L}^{4+}) = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a2} \text{ (dla } \text{H}_3\text{L}^{3+}) = 3 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{a3} \text{ (dla } \text{H}_2\text{L}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{a4} \text{ (dla } \text{HL}^+) = 3 \cdot 10^{-12}$$

Stałe trwałości kompleksów z cyklamem,  $\beta$

$$\text{dla } \text{Cu}^{2+}: 2 \cdot 10^{27}$$

$$\text{dla } \text{Ni}^{2+}: 2 \cdot 10^{22}$$

Iloczyny rozpuszczalności,  $K_{s0}$ :

$$\text{dla } \text{Cu}(\text{OH})_2: 3 \cdot 10^{-19}$$

$$\text{dla } \text{Ni}(\text{OH})_2: 2 \cdot 10^{-15}$$

Iloczyn jonowy wody:

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$