

**Wilhelm Jan Tic  
Joanna Guziałowska-Tic**

**Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej  
dla kierunków studiów  
na wydziale mechanicznym**

**POLITECHNIKA OPOLSKA**

**KOMITET REDAKCYJNY**

Małgorzata ADAMSKA, Tadeusz ŁAGODA – przewodniczący,  
Mariusz MIGAŁA, Iwona MULICKA, Piotr NIEŚŁONY, Zbigniew PERKOWSKI,  
Jan SADECKI, Iwona WYSZYŃSKA

Recenzent:

dr hab. Dawid SIODŁAK

Redaktor:

Piotr NIEŚŁONY

Komitet Redakcyjny Wydawnictw Politechniki Opolskiej  
ul. Prószkowska 76

Opracowanie redakcyjne: Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej.  
Nakład 300 egz. Ark. wyd. 6,9. Ark. druk. 6,9.  
Druk i oprawa: Sekcja Poligrafii Politechniki Opolskiej.

## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.....	5
2. JEDNOSTKI SI OBOWIĄZUJĄCE W CHEMII.....	7
3. OGÓLNE ZASADY NOMENKLATURY ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH.....	9
3.1. Nazwy i symbole pierwiastków chemicznych.....	9
3.2. Ogólne wytyczne nomenklatury niektórych grup związków nieorganicznych.....	12
4. PODSTAWY STECHIOMETRII.....	17
4.1. Definicje chemiczne i inne pojęcia.....	17
4.2. Sposoby wyrażania stężeń roztworów.....	22
4.3. Przeliczanie stężeń roztworów.....	27
5. PODSTAWOWY SPRZĘT STOSOWANY W LABORATORIUM CHEMICZNYM.....	31
6. ANALIZA BŁĘDÓW POMIAROWYCH.....	41
7. WARUNKI BEZPIECZEŃSTWA W LABORATORIUM CHEMII.....	47
8. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	53
8.1. Identyfikacja roztworów związków nieorganicznych.....	53
8.1.1. Mieszanina a związek chemiczny.....	53
8.1.2. Iloczyn jonowy wody.....	55
8.1.3. Wykładnik stężenia jonów wodorowych.....	55
8.1.4. Oznaczanie pH roztworów.....	56
8.1.5. Mieszaniny buforowe.....	57
8.1.6. Wyznaczanie wpływu stężenia na pH roztworów kwasów i zasad.....	58
8.1.7. Wykonanie identyfikacji roztworów związków nieorganicznych.....	58
8.2. Hydroliza.....	60
8.2.1. Podstawowe pojęcia.....	60
8.2.2. Obliczanie stopnia hydrolizy.....	62
8.2.3. Hydroliza wybranych soli.....	65
8.3. Szybkość reakcji chemicznych.....	65
8.3.1. Wprowadzenie.....	65
8.3.2. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych.....	68
8.3.3. Wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznych.....	69
8.3.4. Stan równowagi chemicznej.....	69
8.3.5. Wyznaczanie szybkości reakcji rozkładu tiosiarczanu sodu... ..	70
8.4. Alkacymetria.....	70
8.4.1. Wprowadzenie.....	70
8.4.2. Klasyfikacja metod miareczkowej analizy objętościowej.....	72

8.4.3. Analiza miareczkowa .....	73
8.4.4. Krzywe miareczkowania .....	74
8.4.5. Podstawy obliczeń w analizie miareczkowej.....	76
8.4.6. Alkacymetryczne oznaczanie wodorotlenku sodu.....	77
8.5. Analiza kroplowa .....	78
8.5.1. Ogólna charakterystyka analizy kroplowej.....	78
8.5.2. Technika przeprowadzania analizy kroplowej. ....	80
8.5.3. Wykrywanie jonów $Fe^{3+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cu^{2+}$ .....	81
8.6. Spektrofotometria .....	83
8.6.1. Wprowadzenie .....	83
8.6.2. Budowa spektrofotometru Spekol 11. ....	85
8.6.3. Oznaczanie żelaza(III) metodą rodankową.....	87
8.6.4. Oznaczanie niklu metodą kolorymetryczną z dimetyloglioksalem.....	88
8.6.5. Oznaczanie miedzi metodą kolorymetryczną z dimetylokarbaninianem sodu .....	89
8.7. Twardość wody.....	90
8.7.1. Wprowadzenie .....	90
8.7.2. Sposoby zmiękczenia wody.....	92
8.7.3. Oznaczanie twardości węglanowej wody. ....	94
8.8. Elektrochemia.....	96
8.8.1. Elektrolity i nieelektrolity.....	96
8.8.2. Teoria kwasów i zasad.....	97
8.8.3. Wyznaczanie przewodnictwa elektrycznego elektrolitów i nieelektrolitów .....	99
8.8.4. Badanie wpływu rozcieńczenia na wartość przewodnictwa elektrolitów.....	100
8.9. Korozja chemiczna i elektrochemiczna metali.....	100
8.9.1. Wprowadzenie .....	100
8.9.2. Korozja elektrochemiczna .....	101
8.9.3. Wpływ czynników na procesy korozyjne.....	101
8.9.4. Ochrona metali przed korozją.....	102
8.9.5. Badanie korozji metali w środowisku kwaśnym. ....	104
8.9.6. Badanie korozji metali w środowisku zasadowym.....	105
LITERATURA .....	107

# 1. WSTĘP

Opracowany dla potrzeb Studentów Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej skrypt przeznaczony jest dla kierunków studiów: *inżynieria środowiska, inżynieria chemiczna i procesowa, mechanika i budowa maszyn, mechatronika, energetyka i transport*.

Układ skryptu obejmuje wymagania programu nauczania i uwzględnia jego zakres do wymogów minimum programowego dla omawianych kierunków.

Skrypt składa się z dwóch podstawowych wzajemnie uzupełniających się części.

Pierwsza część zawiera wprowadzenie teoretyczne umożliwiające Studentom kierunków technicznych, niechemicznych przypomnienie podstawowych wiadomości z chemii ogólnej. Na wstępie przedstawiono podstawowe jednostki Międzynarodowego Układu Jednostek i Miar SI obowiązujące w chemii oraz pochodne wielkości fizykochemicznych układu SI i nienależące do układu SI, ale dopuszczone w Polsce do stosowania. W zwięzły sposób przedstawiono ogólne zasady nomenklatury związków chemicznych nieorganicznych oraz podstawy stechiometrii obejmujące podstawowe definicje i pojęcia chemiczne wraz z przykładami praktycznymi. Omówiono sposoby wyrażania stężeń roztworów i przedstawiono przykłady zadań obliczeniowych. W części tej przedstawiono także ogólne zasady bezpieczeństwa pracy w laboratorium chemii, charakterystykę podstawowego wyposażenia laboratorium oraz zasady rachunku błędów. Zdobyta wiedza zostanie wykorzystana przez studentów podczas wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych.

Część druga obejmuje zestaw ćwiczeń laboratoryjnych, które są dostosowane do wybranych kierunków studiów na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej. Opis poszczególnych ćwiczeń obejmuje wprowadzenie teoretyczne pozwalające studentom zrozumienie zagadnienia i przygotowanie się do wykonania ćwiczenia laboratoryjnego, a także opis sposobu wykonania ćwiczenia oraz wskazówki do opracowania sprawozdania z badań.

Wyrażamy nadzieję, że niniejszy skrypt stanie się przydatnym narzędziem dla Studentów kierunków technicznych, niechemicznych i będzie lekturą uzupełniającą pozwalającą na właściwe przygotowanie się do wykonania eksperymentów w laboratorium chemicznym.

*Autorzy*



## 2. JEDNOSTKI SI OBOWIĄZUJĄCE W CHEMII

Obowiązujący Międzynarodowy Układ Jednostek i Miar SI jest oparty na siedmiu wielkościach podstawowych zestawionych w tabeli 1.

**Tabela 1.**

Wielkości podstawowe układu SI i ich jednostki

Wielkość	Zalecany symbol	Jednostka miary	Symbol jednostki miary
Długość	<i>l</i>	metr	m
Masa	<i>m</i>	kilogram	kg
Czas	<i>τ, t</i>	sekunda	s
Natężenie prądu elektrycznego	<i>I</i>	amper	A
Temperatura termodynamiczna	<i>T</i>	kelwin	K
Liczność materii	<i>N</i>	mol	Mol
Światłość	<i>J</i>	kandela	cd

Na mocy rozporządzenia Rady Ministrów oprócz jednostek SI można stosować inne jednostki lub ich synonimy, np. dla masy molowej (u), dla stężenia molo-owego mol na m<sup>3</sup> lub mol na litr, tabela 2.

Tabela 2.

Przykłady pochodnych wielkości fizykochemicznych układu SI i nienależących do układu SI, ale dopuszczonych w Polsce do stosowania

Lp.	Wielkość	Symbol	Definicja wielkości	Jednostki miary			
				nazwa	symbol	definicja	wymiar w jednostkach wielkości podstawowych
1.	Temperatura Celsjusza	$t$	$1^{\circ}\text{C}=1\text{K}$	stopień Celsjusza	$^{\circ}\text{C}$	–	K
2.	Masa atomowa	<i>np.</i> $A_r(E)$	–	atomowa jednostka masy	u	–	–
3.	Masa molowa	$M$	$M=m/h$	kilogram na mol	kg/mol	kg/mol	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
4.	Objętość molowa	<i>np.</i> $V_M$	$V_M=V/n$	metr sześcienny na mol	$\text{m}^3/\text{mol}$	$\text{m}\cdot\text{m}\cdot\text{m}/\text{mol}$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
5.	Stężenie molowe	<i>np.</i> $c_m$	$C_m=n/V$	mol na metr sześcienny	$\text{mol}/\text{m}^3$	$\text{mol}/\text{m}\cdot\text{m}\cdot\text{m}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
6.	Stężenie masowe	$p$	$p=m/V$	kilogram na metr sześcienny	$\text{kg}/\text{m}^3$	$\text{kg}/\text{m}^3$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
7.	Molarność (stężenie molarne)	<i>np.</i> $c_a$	$C_a=n/m$	mol na kilogram	mol/kg	mol/kg	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$



### **3. OGÓLNE ZASADY NOMENKLATURY ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH**

Nad regułami nomenklatury związków chemicznych zarówno organicznych jak i nieorganicznych pracuje systematycznie Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Chemistry), w skrócie nazywana IUPAC. Pierwsze reguły dotyczące nazw związków nieorganicznych zostały wydane przez IUPAC w roku 1940, lecz II wojna światowa uniemożliwiła ich rozpowszechnienie. Następne wydania reguł nomenklatury IUPAC ukazały się w 1957 r. Kolejna modyfikacja nastąpiła w roku 1970. Ostatnie zalecenia IUPAC dotyczące nomenklatury związków nieorganicznych ukazały się w 1990 r.

Zasady nazewnictwa chemicznego obowiązujące w Polsce opracowane zostały przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i opisane zostały w książkach zatytułowanych: „Nomenklatura związków nieorganicznych” i „Nomenklatura związków organicznych”.

#### **3.1. NAZWY I SYMBOLE PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH**

Według obowiązujących zasad nazwy pierwiastków chemicznych używane dotychczas w języku polskim nie ulegają zmianie, a nazwy pierwiastków nowo odkrytych zostały spolszczone według dotychczasowych zasad.

Symbole pierwiastków chemicznych pochodzą od pierwszej litery nazwy łacińskiej (np. wodór, nazwa łacińska hydrogenium, symbol H). Jeżeli nazwa kolejnego pierwiastka zaczyna się na tę samą literę co poprzedniego, to tworzy się symbole dwuliterowe (np. hel, nazwa łacińska helium, symbol He).

Polskie nazwy pierwiastków chemicznych i nazwy łacińskie wraz z ich symbolami w kolejności alfabetycznej zostały przedstawione w tabeli 1.

Nazwy pierwiastków o liczbach atomowych większych od 109 tworzy się od liczebników greckich odpowiadających ich liczbie atomowej. Na przykład pierwiastek o liczbie atomowej 110 posiada symbol Uun i spolszczoną nazwę Ununnilim.

Tabela 1.

Symbole, nazwy polskie i łacinskie pierwiastków chemicznych

Liczba atomowa	Symbol	Nazwa		Liczba atomowa	Symbol	Nazwa	
		polska	łacinska			polska	łacinska
1	H	Wodór	Hydrogenium	49	In	Ind	Indium
2	He	Hel	Helium	50	Sh	Cyna	Stannum
3	Li	Lit	Lithium	51	Sb	Antymon	Stibium
4	Be	Beryl	Beryllium	52	Te	Tellur	Tellurium
5	B	Bor	Borium	53	J	Jod	Jodum
6	C	Węgiel	Carboneum	54	Xe	Ksenon	Xenon
7	N	Azot	Nitrogenium	55	Cs	Cez	Cesium
8	O	Tlen	Oxygenium	56	Ba	Bar	Barium
9	F	Fluor	Fluorum	57	La	Lantan	Lanthanum
10	Ne	Neon	Neon	58	Ce	Cer	Cerium
11	Na	Sód	Natrium	59	Pr	Praseodym	Praseodymium
12	Mg	Magnez	Magnesium	60	Nd	Neodym	Neodymium
13	Al	Glin	Aluminium	61	Pm	Promet	Promethium
14	Si	Krzem	Silicium	62	Sm	Samar	Samarium
15	P	Fosfor	Phosphorus	63	Eu	Europ	Europium
16	S	Siarka	Sulphur	64	Gd	Gadolin	Gadolinium
17	Cl	Chlor	Chlorum	65	Tb	Terb	Terbium
18	Ar	Argon	Argon	66	Dy	Dyspozyn	Dysprosium
19	K	Potas	Kalium	67	Ho	Holm	Holmium
20	Ca	Wapń	Calcium	68	Er	Erb	Erbium
21	Sc	Skand	Scandium	69	Tm	Tul	Thulium
22	Ti	Tytan	Titanium	70	Yb	Iteb	Ytterbium
23	V	Wanad	Vanadium	71	Lu	Lutet	Lutetium
24	Cr	Chrom	Chromium	72	Hf	Hafn	Hafnium
25	Mn	Mangan	Manganum	73	Ta	Tantal	Tantalum
26	Fe	Żelazo	Ferrum	74	W	Wolfram	Wolframum
27	Co	Kobalt	Cobaltum	75	Re	Ren	Renium

28	Ni	Nikiel	Niccolum	76	Os	Osm	Osmium
29	Cu	Miedz	Cuprum	77	Ir	Iryd	Iridium
30	Zn	Cynk	Zincum	78	Pt	Platyna	Platinum
31	Ga	Gal	Gallium	79	Au	Złoto	Aurum
32	Ge	German	Germanium	80	Hg	Rtęć	Hydrargyrum
33	As	Arsen	Arsenicum	81	Tl	Tal	Thalium
34	Se	Selen	Selenium	82	Pb	Ółów	Plumbum
35	Br	Brom	Bromum	83	Bi	Bizmut	Bismuthum
36	Kr	Krypton	Krypton	84	Po	Polon	Polonium
37	Rb	Rubid	Rubidium	85	At	Astat	Astatine
38	Sr	Stront	Strontium	86	Rn	Radon	Radon
39	Y	Ytr	Yttrium	87	Fr	Franc	Francium
40	Zr	Cyrkon	Zirconium	88	Ra	Rad	Radium
41	Nb	Niob	Niobium	89	Ac	Aktyn	Actinium
42	Mo	Molibden	Molybdaenum	90	Th	Tor	Thorium
43	Tc	Technet	Technetium	91	Pa	Protaktyn	Protactinium
44	Ru	Ruten	Ruthenium	92	U	Uran	Uranium
45	Rh	Rod	Rhodium	93	Np	Neptun	Neptunium
46	Pd	Pallad	Palladium	94	Pu	Pluton	Plutonium
47	Ag	Srebro	Argentum	95	Am	Ameryk	Americium
48	Cd	Kadm	Cadmium	96	Cm	Kiur	Curium
97	Bk	Berkel	Berkelium	104	Rf	Rutherford	Rutherfordium
98	Cf	Kaliforn	Californium	105	Db	Dubn	Dubnium
99	Es	Einstein	Einsteinium	106	Sg	Seaborg	Seaborgium
100	Fm	Ferm	Fermium	107	Bh	Bohr	Bohrium
101	Md	Mendelew	Mendelevium	108	Hs	Has	Hassium
102	No	Nobel	Nobelium	109	Mt	Meitner	Meitnerium
103	Lr	Lorens	Lawrencium				

Przy symbolu pierwiastka umieszcza się informacje charakteryzujące dany pierwiastek.

Liczbę atomową  $A$  podaje się w lewym dolnym indeksie przy symbolu pierwiastka  $X$ , a liczbę masową  $Z$  – w lewym górnym,  ${}^Z_A X$

Na przykład:  ${}^{16}_8 O$ ,  ${}^{39}_{19} K$ ,  ${}^{195}_{78} Pt$ .

Liczbę atomów w cząsteczce podaje się w prawym dolnym indeksie, np.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $P_4$ . W przypadku związku chemicznego, grupy atomów umieszcza się w nawiasach, np.  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ .

Ładunek jonu podaje się w prawym górnym indeksie, przy czym jako pierwszą podaje się wielokrotność ładunku elementarnego, a następnie znak ładunku, np.:  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $S^{2-}$ . Zapis w kolejności odwrotnej jest nieprawidłowy.

### 3.2. OGÓLNE WYTYCZNE NOMENKLATURY NIEKTÓRYCH GRUP ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

Wzór związku chemicznego zaczyna się od podania symbolu składnika elektrododatniego, a następnie podaje się symbol składnika elektroujemnego. Składnik elektrododatni jest to kation lub atom o elektroujemności mniejszej niż elektroujemność drugiego składnika związku, np. prawidłowy jest zapis  $NaCl$ , a nie  $ClNa$ . W przypadku, gdy związek zawiera kilka składników elektrododatnich lub elektroujemnych, wówczas kolejność wymieniania tych składników powinna odpowiadać kolejności alfabetycznej ich symboli.

#### *Przedrostki zwielokratniające*

W nazwach związków chemicznych używa się często przedrostków (afiksów) zwielokratniających. Przedrostki te według wytycznych IUPAC stosuje się w postaci liczebników greckich lub łacińskich. W nazewnictwie polskim dopuszczalne jest stosowanie przedrostków liczebnikowych polskich.

Wykaz najczęściej stosowanych przedrostków zwielokratniających podano w tabeli 2.

W przypadku odmian alotropowych tlenu stosowane są następujące nazwy:  $O_2$  – dwutlenek,  $O_3$  – trójtlenek, ale dopuszczalna jest również nazwa ozon.

Jeżeli w skład cząsteczki wchodzi identyczne grupy, stosuje się przedrostki zwielokratniające z końcówką „-is”: bis (2 razy), tris (3 razy), tetrakis (4 razy), np.:  $Ba[BrF_4]_2$  – bis(tetrafluorobromian) baru. Chociaż w nazewnictwie związków chemicznych dopuszczalne jest stosowanie polskich nazw przedrostków zwielokratniających, są tendencje do stosowania nazw greckich lub łacińskich, tabela 2.

**Tabela 2.**

Najczęściej stosowane przedrostki zwielokrotniające

Krotność	Przedrostek		
	grecki	łaciński	polski
½	hemi	semi	pół
1	mono	uni	jedno
2	di	bi	dwu
3	tri	ter	trój
4	tetra	kwater	cztero
5	penta	kwinkwe	pięć
6	heksa	seksi	sześć
7	hepta	septi	siedmio
8	okta	okti	ośmio
9	nono	novi	dziewięć
10	deka	deci	dziesięć
11	hendeka	undeka	jedenasto
Niedużo	oligo		kilka
Dużo	poli		wiele

***Nazwy niektórych grup związków nieorganicznych***

Nazwa związku chemicznego powinna określać proporcje, w jakich występują w nim części elektrododatnia i elektroujemna. Dla wyrażenia stechiometrii najczęściej stosuje się tzw. system Stocka. W tym przypadku przy nazwie części elektrododatniej lub elektroujemnej podaje się w nawiasie, bezpośrednio po jej nazwie, stopień utlenienia pierwiastka podając cyfrę rzymską. Na przykład:  $FeO$  – tlenek żelaza(II) (poprawna jest też nazwa tlenek żelaza),  $N_2O_3$  – tlenek azotu(III) lub tritlenek diazotu.

***Nazewnictwo kwasów***

Kwasy można uznać za związki odpowiednich anionów z kationem wodorowym i stosować takie same zasady tworzenia nazw, jak w przypadku soli. Na przykład:  $HCl$  – chlorek wodoru, ale dopuszczalna jest też nazwa kwas chlorowodorowy,  $HJ$  – jodek wodoru lub kwas jodowodorowy,  $H_2S$  – siarczek wodoru lub kwas siarkowodorowy,  $HCN$  – cyjanek wodoru lub kwas cyjanowodorowy.

W przypadku kwasów tlenowych, zawierających atomy tlenu z atomem centralnym należy podawać w nazwie stopień utlenienia atomu centralnego. Jeżeli atom centralny występuje tylko na jednym stopniu utlenienia (np. w przypadku kwasów boru lub krzemu) podawanie stopnia utlenienia nie jest wymagane.

Według wytycznych zaproponowanych przez Komisję Polskiego Towarzystwa Chemicznego w nazwie wszystkich kwasów tlenowych zachowuje się końcówkę „-owy”, a w nawiasie podaje się stopień utlenienia atomu centralnego. Na przykład dla kwasów tlenowych chloru, w których atom chloru występuje na czterech stopniach utlenienia można też podać liczbę atomów tlenu połączonych z atomem centralnym:

$HClO$  – kwas chlorowy(I), kwas monooksochlorowy(I)

$HClO_2$  – kwas chlorowy(III), kwas dioksochlorowy(III)

$HClO_3$  – kwas chlorowy(V), kwas trioksochlorowy(V)

$HClO_4$  – kwas chlorowy(VII), kwas tetraoksochlorowy(VII)

Podobnie dla kwasów tlenowych manganu:

$HMnO_4$  – kwas manganowy(VII), kwas tetraoksomanganowy(VII)

$H_2MnO_4$  – kwas manganowy(VI), kwas tetraoksomanganowy(VI)

$H_3MnO_4$  – kwas manganowy(V), kwas tetraoksomanganowy(V)

W przypadku kwasów, które powstają w reakcji bezwodnika kwasowego z różną ilością wody stosowane są przedrostki „meta” i „orto”. Wzory kwasów „meta”, które najczęściej są związkami wielkocząsteczkowymi zapisujemy:  $(HBO_2)_n$  – kwas metaborowy,  $(H_2SiO_3)_n$  – kwas metakrzemowy, itp.

Przedrostek „orto” występuje w nazwach takich kwasów jak np.:  $H_3BO_3$  – kwas ortoborowy,  $H_3PO_4$  – kwas ortofosforowy,  $H_4SiO_4$  – kwas ortokrzemowy.

W przypadku kwasów zawierających dwa atomy pierwiastka „kwasotwórczego” stosowany jest przedrostek „di-” np.  $H_4P_2O_7$  – kwas difosforowy(V) (dopuszczalna jest także nazwa kwas pirofosforowy),  $H_2S_2O_7$  – kwas disiarkowy(VI) lub kwas pirosiarkowy.

### *Nazewnictwo wodorotlenków*

Nazwy wodorotlenków tworzy się przez użycie słowa wodorotlenek oraz w dopełniaczu liczby pojedynczej odpowiedniej nazwy pierwiastka. W przypadku, gdy istnieje więcej jak jeden wodorotlenek tego samego metalu, po nazwie pierwiastka podaje się cyfrę rzymską, w nawiasie jego stopień utlenienia (zgodnie z systemem Stocka).

W celu utworzenia nazwy wodorotlenków zawierających dwa lub więcej metali, należy napisać najprostszy wzór sumaryczny połączenia. Nazwy metali wchodzących w skład związku należy wymienić w porządku alfabetycznym,

a ich ilość podać z użyciem przedrostków wielokrotności. Liczbę atomów lub grup wodorotlenowych podaje się za pomocą greckich przedrostków liczebnikowych, bez oddzielenia od nazwy. W przypadku, gdy połączenia są uwodnione, na początku nazwy podaje się słowo hydrat z poprzedzającą cyfrą określającą ilość cząsteczek wody.

Przykładowe nazwy wodorotlenków przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.**

Przykładowe nazwy wodorotlenków	
Wzór	Nazwa wodorotlenku
$KOH$	Wodorotlenek potasu
$Ca(OH)_2$	Wodorotlenek wapnia
$Mg(OH)_2$	Wodorotlenek magnezu
$Al(OH)_3$	Wodorotlenek glinu
$Fe(OH)_2$	Wodorotlenek żelaza(II)
$Fe(OH)_3$	Wodorotlenek żelaza(III)
$Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$	2-hydrat wodorotlenku magnezu
$AlCa_2(OH)_7 \cdot 7H_2O$	7-hydrat heptawodorotlenku glinu i diwapnia

W przypadku 7-hydrat heptawodorotlenku glinu i diwapnia stopnie utlenienia glinu i wapnia są znane i przy podawaniu nazwy należy je opuścić.

#### Nazewnictwo anionów

Aniony otrzymują końcówkę „-ek” gdy zbudowane są z jednakowych atomów, np.;  $Cl^-$  – chlorek,  $Br^-$  – bromek,  $S^{2-}$  – siarczek,  $P^{3-}$  – fosforek. Końcówkę „-an” otrzymują aniony zbudowane z atomów różnych pierwiastków (jak w przypadku anionów kwasów tlenowych). Stopień utlenienia atomu centralnego podaje się w nawiasie okrągłym, cyfrą rzymską, np.:

$SO_3^{2-}$  – siarczan(IV),  $SO_4^{2-}$  – siarczan(VI)

$NO_2^-$  – azotan(III),  $NO_3^-$  – azotan(V)

$ClO^-$  – chloran(I),  $ClO_2^-$  – chloran(III)

$ClO_3^-$  – chloran(V),  $ClO_4^-$  – chloran(VII)

## Nazewnictwo soli

Nazwy soli beztlenowych tworzy się przez dodanie do nazwy anionu nazwy pierwiastka (metalu) w dopełniaczu liczby pojedynczej. Zgodnie z systemem Stocka bezpośrednio za nazwą podaje się w nawiasie cyfrą rzymską stopień utlenienia metalu.

Nazwy soli można podawać także według innych systemów, np. Ewansa–Bassetta lub systemu wskazującego stosunki składników, tabela 4.

**Tabela 4.**

Przykładowe nazwy soli beztlenowych

Wzór	Nazwa soli według systemów		
	Stocka	Ewansa–Bassetta	Stosunku składników
$NiCl_2$	chlorek niklu(II)	chlorek niklu(2+)	dichlorek niklu
$FeCl_3$	chlorek żelaza(III)	chlorek żelaza(3+)	trichlorek żelaza
$AlCl_3$	chlorek glinu(III)	chlorek glinu(3+)	trichlorek glinu
$CoS$	siarczek kobaltu(II)	siarczek kobaltu(2+)	siarczek kobaltu

Nazwy soli kwasów tlenowych tworzy się jak dla soli beztlenowych. W systemie Stocka nazwę tworzy się w ten sposób, że za nazwą anionu z końcówką „-an” podaje się w nawiasie cyfrą rzymską stopień utlenienia anionu centralnego. W systemie Ewansa–Bassetta podaje się w nawiasie liczbą arabską wartość anionu centralnego, tabela 5.

**Tabela 5.**

Przykłady nazw soli tlenowych według różnych systemów

Wzór	Nazwa soli według systemów		
	Stocka	Ewansa–Bassetta	Stosunku składników
$Na_2SO_4$	siarczan(VI) sodu	tetraoksosiarczan(2-) sodu	siarczan disodu
$Na_2SO_3$	siarczan(IV) sodu	trioksosiarczyny(2-) sodu	siarczyny disodu
$Mg_3(PO_4)_2$	ortofosforan(V) magnezu	tetraoksofosforan(3-) magnezu	bis(ortofosforan)trimagnezu
$Ca(NO_3)_2$	azotan(V) wapnia	trioksoazotan(1-) wapnia	bis(azotan)wapnia

Nazwy soli zawierających wodór kwasowy tworzy się przez dodanie przedrostka „wodoro-” przed nazwą anionu, np.:

$KHSO_3$  – wodorosiarczan(IV) potasu,

$NaH_2PO_4$  – diwodorofosforan(V) sodu, lub dwuwodorofosforan(V) sodu,

$Na_2HPO_4$  – wodorofosforan(V) dipotasu, lub wodorofosforan(V) dwupotasu.



## 4. PODSTAWY STECHIOMETRII

### 4.1. DEFINICJE CHEMICZNE I INNE POJĘCIA

#### Jednostka masy atomowej

Jednostką masy atomowej  $u$  jest międzynarodowa jednostka węgla, określona jako 1/12 masy atomu izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ .

#### Masa atomowa

Masy atomowe określa się dwoma sposobami:  
Bezwzględna masa atomu wyrażona w jednostkach masy (gramach lub jego krotności) jest rzadko stosowana, np. masa atomu wodoru:

masa atomu wodoru – 0,000 000 000 000 000 000 000 001 66 g.

Względna masa atomowa  $A_r$  nazywana masą atomową (powszechnie stosowana) jest wielkością niemianowaną określającą, ile razy masa atomowa danego pierwiastka  $m_x$  jest większa od 1/12 masy izotopu atomu węgla  $^{12}\text{C}$ ,  $m_{\text{C12}}$  (przyjętej jako umowna jednostka masy atomowej,  $u = 1/12 m_{\text{C12}}$ ).

$$A_r(X) = \frac{m_x}{m_{\text{C12}}} = 12 \frac{m_x}{m_{\text{C12}}} = \frac{m_x}{u} \quad (1)$$

Jeżeli pierwiastek chemiczny jest mieszaniną izotopów, to jego masa atomowa jest masą średnią z mas atomowych poszczególnych izotopów z uwzględnieniem zawartości procentowej izotopów w naturalnej mieszaninie.

$$A_r = \frac{A^1 \cdot p^1 + A^2 \cdot p^2}{100\%} \quad (2)$$

gdzie:

$A_r$  – masa atomowa pierwiastka,  
 $A^1, A^2$  – masy izotopowe,  
 $p^1, p^2$  – procentowe zawartości izotopów.

**Przykład 1:** Oblicz średnią masę atomową miedzi zawierającej 69% miedzi-63 i 31% miedzi-65.

$$A_r = \frac{63u \cdot 69\% + 65u \cdot 31\%}{100\%} = 63,6u$$

Odpowiedź: Średnia masa wynosi 63,6 u.

**Przykład 2:** Oblicz średnią masę atomową chloru wiedząc, że stanowi on mieszaninę izotopów o zawartości 75,77% chloru-35 i 24,23% chloru-37.

$$A_r = \frac{35u \cdot 75,77\% + 37u \cdot 24,23\%}{100\%} = 35,49u$$

Odpowiedź: Średnia masa wynosi 35,49 u.

### Masa cząsteczkowa

Masa cząsteczkowa  $M_r$  (S) równa się sumie mas atomowych pierwiastków wchodzących w skład cząsteczki, pomnożonej przez liczbę atomów tych pierwiastków. Dla związku chemicznego o wzorze ogólnym  $B_xC_yD_z$  masę cząsteczkową można obliczyć z zależności:

$$M_r(B_xC_yD_z) = xA_r(B) + yA_r(C) + zA_r(D) \quad (3)$$

**Przykład 3:** Obliczyć masę cząsteczkową siarczanu(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Masy atomowe poszczególnych pierwiastków są następujące:

$$A_r(\text{Na}) = 22,99 \text{ u}, \quad A_r(\text{S}) = 32,06 \text{ u}, \quad A_r(\text{O}) = 16,00 \text{ u}$$

Rozwiązanie:

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{Na}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 2 \cdot 22,99 \text{ u} + 32,06 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 142,04 \text{ u}$$

Odpowiedź: Masa cząsteczkowa wynosi 142,04 u.

Masy jonów i masy jonowe są sumą mas atomów lub mas atomowych pierwiastków wchodzących w skład jonu.

**Przykład 4:** Obliczyć masę jonu  $\text{PO}_4^{3-}$ . Masy atomowe poszczególnych pierwiastków są następujące:  $A_r(\text{P}) = 30,97 \text{ u}$ ,  $A_r(\text{O}) = 16,00 \text{ u}$

Rozwiązanie:

$$M_r(\text{PO}_4^{3-}) = A_r(\text{P}) + 4A_r(\text{O}) = 30,97 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 94,97 \text{ u}$$

Odpowiedź: Masa jonu wynosi 94,97 u.

## Mol

Mol jest to liczba atomów, cząsteczek, jonów, elektronów i innych cząstek elementarnych równa ilości atomów zawartych w 12 gramach izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ . Liczność ta wynosi  $6,023 \cdot 10^{23}$  i nosi nazwę liczby Avogadro.

### Masa mola

Masa mola substancji ( $m_M$ ) wyrażona w gramach jest równa liczbowo masie atomowej lub cząsteczkowej substancji.

**Przykład 5:** Oblicz masę mola wody.

$$A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}, \quad m_M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,0 \text{ u} + 16,0 \text{ u} = 18,0 \text{ u}, \quad m_M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,0 \text{ g} + 16,0 \text{ g} = 18,0 \text{ g}$$

Odpowiedź: Masa mola wody wynosi 18,0 g

Gdy cząsteczkę stanowią jony, masę mola oblicza się jak w przykładzie 6.

**Przykład 6.** Oblicz masę jonu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

$$M_r(\text{Na}^+) = 23,0 \text{ u}, \quad m_M(\text{Na}^+) = 23,0 \text{ g}$$

$$M_r(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ u}, \quad m_M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g}.$$

Odpowiedź: Masa jonu  $\text{Na}^+$  wynosi 23,0 g, a masa jonu  $\text{NO}_3^-$  62,0 g.

### Masa molowa

Masa molowa ( $M$ ), w układzie SI należy do grupy wielkości pochodnych i jest zdefiniowana jako stosunek masy substancji ( $m$ ) do liczności materii ( $n$ ):

$$M = \frac{m}{n} [\text{kg/mol}] \text{ lub } [\text{krotność kilogramów/mol}] \quad (4)$$

Powszechnie masę molową podaje się w g/mol.

Jeżeli masę substancji zastąpimy masą mola, czyli  $m = m_M$ , to:

$$M = \frac{m_M}{1 \text{ mol}} \quad (5)$$

np. dla wody  $M = 18 \text{ g/mol} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

W rozważaniach chemicznych cząstkami są: atomy, cząsteczki, jony, elektrony, inne cząstki elementarne i można przyjąć, że masa molowa ( $M$ ) substancji chemicznej jest wyrażona w g/mol i jest liczbowo równa masie jednego mola ( $m_M$ ).

**Przykład 7.** Oblicz masę molową kwasu siarkowego(VI).

$$m_M(\text{O}) = 16 \text{ g},$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$$

$$m_M(\text{O}_2) = 32 \text{ g}$$

$$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol}$$

$$m_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,02 \text{ g}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,02 \text{ g/mol}$$

Odpowiedź: Masa molowa wynosi 98,02 g/mol.

Stosowane są także jednostki wtórne: kg/kilomol ( $1 \text{ kmol} = 10^3 \text{ mola}$ ), g/milimol ( $1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mola}$ ). Dla masy molowej:  $1 \text{ kg/mol} = 10^3 \text{ g/mol}$ .

### **Stała Avogadra**

Stała Avogadra,  $N_A$  jest liczbą drobin w jednakowej objętości, ilości substancji, tj. w jednym molu.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (6)$$

Otrzymuje się ją dzieląc  $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  przez masę atomu węgla  $^{12}\text{C}$ .

**Przykład 8.** Ile cząsteczek zawarte jest w 10,00 g  $\text{NaOH}$ .

1 mol  $\text{NaOH}$  waży 39,998 g/mol

39,998 g  $\text{NaOH}$  zawiera  $6,22 \cdot 10^{23}$  cząsteczek

10,00 g  $\text{NaOH}$  zawiera  $N$  (cząsteczek  $\text{NaOH}$ )

$$N = \frac{(6,22 \cdot 10^{23} \text{ cząsteczek}) \cdot 10,00 \text{ g}}{39,998 \text{ g}} = 1,555 \cdot 10^{23} \text{ cząsteczek NaOH}$$

Odpowiedź: W 10,00 g  $\text{NaOH}$  zawarte jest  $1,555 \cdot 10^{23}$  cząsteczek.

### **Równoważnik chemiczny. Gramorównoważnik**

Równoważnik chemiczny można zdefiniować jako taką część mola danej substancji, która odpowiada w określonej reakcji jednemu molowi atomów lub jonów wodoru, albo jednemu molowi elektronów wymienionych w reakcji. Inaczej, jest to część mola, która przypada na jedną wartościowość. Wielkość ta nie należy do układu SI, ale jest często stosowana w obliczeniach chemicznych. Gramorównoważnik,  $M(1/z X)$  substancji  $X$  stanowi sumę mas cząsteczek zawartych w równoważniku chemicznym i podobnie jak masa molowa może być wyrażony w g/mol lub w kg/mol.

Gramorównoważnik wyliczamy ze wzoru:

$$M(1/z X) = \frac{M(X)}{z} \quad (7)$$

Zależność pomiędzy liczbą równoważników  $n(1/z M)$  i liczbą moli  $n(X)$  wynika ze wzoru:

$$n(1/z X) = \frac{m_x}{M(1/z X)} = \frac{m_x}{M(X)/z} = zn(X) \quad (8)$$

gdzie:  $m_x$  – masa substancji w g,  $z$  – współczynnik stanowiący rozszerzenie pojęcia wartościowości.

Współczynnik  $z$  dla pierwiastków oznacza ich wartościowość, dla kwasów oznacza liczbę atomów wodoru w stanie kationu lub zdolnych do przejścia w kation  $H^+$  z cząsteczki kwasu, czyli liczbę protonów, którą cząsteczka kwasu może odłączyć. Dla zasady  $z$  oznacza liczbę grup wodorotlenowych w stanie anionu lub zdolnych do przejścia w stan anionu  $OH^-$  z cząsteczki zasady albo liczbę protonów, z którą cząsteczka zasady może reagować.

**Przykład 9.** Obliczyć gramorównoważnik dla: a)  $H_2SO_4$ , b)  $Ca(OH)_2$ , c)  $Na_2SO_4$ .

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & M(H_2SO_4) = 98,08 \text{ g/mol}, \quad z = 2 \\ & M(1/z H_2SO_4) = (98,08 \text{ g/mol}/2) = 49,04 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad & M(Ca(OH)_2) = 74,10 \text{ g/mol}, \quad z = 2 \\ & M(1/z Ca(OH)_2) = 74,10 \text{ g/mol}/2 = 37,05 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c)} \quad & M(Na_2SO_4) = 142,04 \text{ g/mol} \\ & M(1/z Na_2SO_4) = 142,04 \text{ g/mol}/2 = 71,02 \text{ g/mol}. \end{aligned}$$

Odpowiedź: Gramorównoważnik dla: a)  $H_2SO_4$  wynosi 49,04 g/mol, b)  $Ca(OH)_2$  37,05 g/mol, c)  $Na_2SO_4$  71,02 g/mol.

**Przykład 10.** Ilu równoważnikom odpowiadają: a) 3 mole  $Ca(OH)_2$ , b) 10 moli  $H_3PO_4$ , c) 2,5 mola  $Al_2(SO_4)_3$ .

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & z = 2, \quad n[Ca(OH)_2] = 3 \text{ mole } Ca(OH)_2 \\ & 2[3 \text{ mol } Ca(OH)_2] = 6 \text{ mol } [1/2 Ca(OH)_2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad & z = 3, \quad n[H_3PO_4] = 10 \text{ moli } H_3PO_4 \\ & 3[10 \text{ mol } H_3PO_4] = 30 \text{ mol } [1/3 H_3PO_4] \end{aligned}$$

$$\text{c)} \quad z = 2 \cdot 3 = 6, \quad 6[2,5 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3] = 15 \text{ mol } [1/6 Al_2(SO_4)_3].$$

Odpowiedź: a) 3 mole  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  odpowiadają 6 równoważnikom, b) 10 moli  $\text{H}_3\text{PO}_4$  odpowiada 30 równoważnikom, c) 2,5 mola  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  odpowiada 15 równoważnikom.

## 4.2. SPOSOBY WYRAŻANIA STĘŻEŃ ROZTWORÓW

Ilościowo skład roztworu określa się za pomocą wielkości zwanej stężeniem. W zależności od sposobu wyrażania stężeń, ilościowy skład roztworów określany jest stężeniem poszczególnych składników w jednostkach masy lub objętości roztworu.

### *Ułamek wagowy (masowy)*

Ułamek wagowy (masowy)  $u^m$  składnika  $i$ , jest to stosunek masy  $m_i$  tego składnika do masy  $m$  całego roztworu. Ułamek masowy jest liczbą bezwymiarową i określa liczbę gramów składnika w jednym gramie roztworu

$$u^m = \frac{m_i}{m} = m_i / \sum m_i \quad (9)$$

gdzie:

$\sum m_i$  – suma wszystkich składników roztworu.

Suma ułamków wagowych wszystkich składników roztworu równa się jedności

$$u_1^m + u_2^m + \dots = \sum u_i^m = 1 \quad (10)$$

**Przykład 11.** 14,0 g chlorku potasu rozpuszczono w 70 g wody. Oblicz ułamek wagowy chlorku potasu w otrzymanym roztworze.

Podstawiając do wzoru (9):

$$u_{\text{KCl}}^m = m_{\text{KCl}} / m_{\text{KCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 14,0 \text{ g} / (14,0 \text{ g} + 70,0 \text{ g}) = 0,167$$

Odp. Ułamek wagowy wynosi 0,167.

**Przykład 12.** 25,0 g wodorotlenku sodu zawarte jest w 140,0 g roztworu wodnego. Oblicz ułamek wagowy wodorotlenku sodu w tym roztworze.

$$u_{\text{NaOH}}^m = m_{\text{NaOH}} / m_{\text{NaOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 25,0 \text{ g} / 140 \text{ g} = 0,179$$

Odp. Ułamek wagowy wynosi 0,179.

### Stężenie procentowe

Stężenie procentowe wagowe wskazuje, ile gramów danej substancji rozpuszczonych jest w 100 g roztworu. Jeżeli ułamek wagowy pomnożymy przez 100 to wyrazimy dane stężenie składnika w procentach wagowych.

$$C_p = \frac{m_i \cdot 100}{m} = \frac{m_i \cdot 100}{\sum m_i} \quad (11)$$

gdzie:

$c_p$  – stężenie procentowe wagowe,

$m_i$  – masa składnika  $i$ ,

$m$  – masa roztworu.

**Przykład 13.** 11,0 g chlorku sodu rozpuszczono w 88,0 g wody. Obliczyć stężenie procentowe wagowe otrzymanego roztworu.

Podstawiając do wzoru (11):

$$c_p = 11,0 \cdot 100 / (11,0 + 88,0) = 11,1\% \text{ wag}$$

Rozwiązanie zadania metodą proporcji, korzystając z definicji stężenia procentowego wagowego:

11,0 g  $\text{NaCl}$  rozpuszczone jest w 11,0 + 88,0 g roztworu. Obliczamy, ile gramów  $\text{NaCl}$  rozpuszczonych jest w 100,0 g roztworu.

$$\begin{array}{ll} 11,0 \text{ g NaCl} & - (11,0 + 88,0) \text{ g roztworu} \\ x \text{ g NaCl} & - 100 \text{ g roztworu} \end{array}$$

$$x \text{ g NaCl} = 11,0 \text{ g NaCl} \cdot 100 \text{ g roztworu} / (11,0 + 88,0) \text{ g roztworu} = 11,1 \text{ g}$$

Korzystając z definicji stężenia procentowego stwierdzamy, że stężenie procentowe roztworu wynosi 11,11% wag.

Odp. Stężenie procentowe otrzymanego roztworu wynosi 11,11% wag.

**Przykład 14.** 30,0g wodorotlenku potasu rozpuszczono w wodzie i otrzymano 150 g roztworu. Oblicz stężenie procentowe wagowe otrzymanego roztworu.

Podstawiając do wzoru (11):

$$c_p = 30,0 \cdot 100 / 150 = 20,0 \text{ g} =$$

Rozwiązanie zadania metodą proporcji, korzystając z definicji stężenia procentowego wagowego:

$30,0\text{gKOH} - 150,0\text{g roztworu}$

$x\text{gKOH} - 100\text{g roztworu}$

$$x\text{gKOH} = 30,0\text{g KOH} \cdot 100\text{g roztworu} / 150\text{g roztworu} = 20,0\text{g} = 20\%\text{ wag.}$$

Odp. Stężenie procentowe otrzymanego roztworu wynosi 20,0% wag.

### ***Ułamek objętościowy***

Ułamek objętościowy  $u_i^o$  składnika  $i$  jest to stosunek objętości  $V_i$  tego składnika do objętości  $V$  całego roztworu. Ułamek objętościowy jest liczbą bezwymiarową.

$$u_i^o = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum V_i} \quad (12)$$

gdzie:

$\sum V_i$  – suma objętości wszystkich składników roztworu.

Suma ułamków objętościowych wszystkich składników roztworu równa się jedności:

$$u_1^o + u_2^o + \dots = \sum u_i^o = 1 \quad (13)$$

### ***Procent objętościowy***

Przy wyrażaniu składu roztworów gazowych stosowane są przeważnie procenty objętościowe.

Stężenie składnika w roztworze, wyrażone w procentach objętościowych  $c_{vi}$  (% obj.), jest to stosunek objętości  $V_i$  tego składnika do objętości  $V$  całego roztworu, pomnożone przez sto:

$$c_{vi} = \frac{V_i}{V} \cdot 100 \quad (14)$$

**Przykład 15.** Do analizy pobrano  $120\text{ cm}^3$  gazu zawierającego  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , i  $\text{N}_2$ . Oznaczenia przeprowadzono w jednakowych warunkach i stwierdzono, że w analizowanej próbce znajduje się  $14,5\text{ cm}^3 \text{CO}_2$ ,  $16,8\text{ cm}^3 \text{O}_2$ , resztę stanowi  $\text{N}_2$ . Wyrazić skład badanego gazu w procentach objętościowych. Podstawiając do wzoru (14) otrzymamy:



$$c_{VCO_2} = 14,5 \text{ cm}^3 \cdot 100/120,0 \text{ cm}^3 = 12,1\% \text{ obj.}$$

$$c_{VO_2} = 16,8 \text{ cm}^3 \cdot 100/120,0 \text{ cm}^3 = 14,0\% \text{ obj.}$$

Zawartość  $N_2$  obliczamy jako uzupełnienie do 100% obj.

$$c_{VN_2} = 100,0 - (12,1 + 14,0) = 73,9\% \text{ obj.}$$

Odpowiedź: W badanym gazie zawarte jest 12,1% obj.  $CO_2$ , 14,0% obj.  $O_2$  i 73,9% obj.  $N_2$ .

### **Ułamek molowy**

Ułamkiem molowym  $u_i^{mol}$  składnika  $i$  nazywamy stosunek liczbowy moli  $n_i$  tego składnika, do sumy liczby moli wszystkich składników roztworu

$$u_1^{mol} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (15)$$

Suma ułamków molowych wszystkich składników roztworu równa się jedności

$$u_1^{mol} + u_2^{mol} + \dots = \sum u_i^{mol} = 1 \quad (16)$$

**Przykład 16.** 60,0 g wodorotlenku sodu rozpuszczono w 150,0 g wody. Wyrazić w ułamkach molowych stężenie wodorotlenku sodu i wody w otrzymanym roztworze.

Ponieważ masa molowa wodorotlenku sodu  $M_{NaOH} = 40,0 \text{ g/mol}$ , a masa molarowa wody  $M_{H_2O} = 18,0 \text{ g/mol}$ , liczba moli każdego z tych składników w roztworze wynosi:

$$n_{NaOH} = 60,0 \text{ g}/40,0 \text{ g/mol} = 1,5 \text{ mola}$$

$$n_{H_2O} = 150,0 \text{ g}/18,0 \text{ g/mol} = 8,3 \text{ mola}$$

Podstawiając do wzoru (16)

$$u_{NaOH}^{mol} = 1,5 \text{ mola}/(1,5 \text{ mola} + 8,3 \text{ mola}) = 0,15$$

$$u_{H_2O}^{mol} = 8,3 \text{ mola}/(1,5 \text{ mola} + 8,3 \text{ mola}) = 0,85$$

Odpowiedź: Ułamek molowy wodorotlenku sodu w otrzymanym roztworze wynosi 0,15, a ułamek molowy wody 0,85.

### ***Procent molowy***

Aby wyrazić stężenie w procentach molowych  $p_m$  danego składnika, należy ułamek molowy  $u_i^{\text{mol}}$  pomnożyć przez 100

$$p_{moli} = u_i^{\text{mol}} \cdot 100 = \frac{n_i^{\text{mol}} \cdot 100}{\sum n_i^{\text{mol}}} \quad (17)$$

**Przykład 17.** 0,8 mola chlorku sodu rozpuszczono w 250,0 g wody. Wyrazić stężenie chlorku sodu i wody w otrzymanym roztworze w procentach molowych.

Ponieważ masa molowa wody wynosi  $M_{\text{H}_2\text{O}}=18,0$  g/mol, więc liczba moli wody w roztworze wynosi:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 250,0 \text{ g} / 18,0 \text{ g/mol} = 13,9 \text{ mola}$$

Podstawiając do wzoru (17) otrzymamy

$$p_{\text{molNaCl}} = 0,8 \text{ mola} \cdot 100 / (0,8 \text{ mola} + 13,9 \text{ mola}) = 5,4\% \text{ mol.}$$

$$p_{\text{molH}_2\text{O}} = 13,9 \text{ mola} \cdot 100 / (0,8 \text{ mola} + 13,9 \text{ mola}) = 94,6\% \text{ mol.}$$

Odpowiedź: Stężenie chlorku sodu w otrzymanym roztworze wynosi 5,4% mol., a stężenie wody 94,6% mol.

### ***Stężenie molowe***

Stężenie molowe  $C_m$  składnika  $i$  w danym roztworze jest to stosunek liczby moli  $n_i$  tego składnika do objętości  $V$  całego roztworu

$$C_m = \frac{n_i}{V} \quad (18)$$

określa liczbę moli składnika w jednym  $\text{dm}^3$  roztworu lub liczbę milimoli w jednym  $\text{cm}^3$  roztworu.

**Przykład 18.**  $1200,0 \text{ cm}^3$  roztworu zawiera 45,0 g wodorotlenku potasu. Obliczyć stężenie molowe wodorotlenku potasu w tym roztworze.

Ponieważ masa molowa wodorotlenku potasu  $M_{\text{KOH}} = 56,1$  g/mol, liczba moli wodorotlenku potasu w roztworze wynosi:

$$n_{\text{KOH}} = 45,0 \text{ g} / 56,1 \text{ g/mol} = 0,8 \text{ mola}$$

Podstawiając do wzoru (18) otrzymamy

$$C_{\text{KOH}} = 0,8 \text{ mola} / 1,2 \text{ dm}^3 = 0,67 \text{ mola/dm}^3$$

Odpowiedź: Stężenie wodorotlenku potasu wynosi  $0,67 \text{ mola/dm}^3$ .

### ***Stężenie normalne***

Stężenie normalne  $N_i$  jest to stosunek liczby gramorównoważników  $n(1/z X)$  składnika roztworu do całkowitej objętości  $v$  roztworu:

$$N_i = \frac{n(1/z X)}{v} \quad (19)$$

określa liczbę gramorównoważników składnika w jednym litrze roztworu lub liczbę miligramorównoważników w jednym mililitrze roztworu.

**Przykład 19.**  $5,00 \text{ dm}^3$  roztworu zawiera  $24,52 \text{ g}$  kwasu siarkowego(VI). Obliczyć stężenie normalne kwasu siarkowego(VI) w tym roztworze ( $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,08 \text{ g/mol}$ ).

Ponieważ gramorównoważnik kwasu siarkowego(VI) wynosi  $49,04 \text{ g/gramorównoważnik}$ , liczba gramorównoważników kwasu siarkowego(VI) zawarta w podanej objętości wynosi:

$$n(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) = 24,52 \text{ g} / 49,04 \text{ g/gramorównoważnik} = 0,500 \text{ gramorównoważnika}$$

Podstawiając do wzoru (19) otrzymamy

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,500 \text{ gramorównoważnika} / 5,00 \text{ dm}^3 = 0,100 \text{ gramorównoważnika/dm}^3$$

Odpowiedź: Stężenie normalne kwasu siarkowego(VI) wynosi  $0,100 \text{ gramorównoważnika/dm}^3$ .

### **4.3. PRZELICZANIE STĘŻEŃ ROZTWORÓW**

Jeżeli dysponujemy roztworem o znanym stężeniu, np. molowym, a chcemy wyrazić go stężeniem procentowym, to wykonujemy przeliczenia, pod warunkiem, że znamy gęstość roztworu. Możemy również obliczyć stężenie molowe roztworu o znanym stężeniu procentowym.

Korzystamy ze wzorów definiujących stężenie molowe i procentowe podanych uprzednio:

$$C_m = \frac{n_i}{V} \quad (18) \quad C_p = \frac{m_i \cdot 100}{m} \quad (11)$$

Objętość roztworu określamy jako stosunek masy roztworu do jego gęstości  $V = m/d$ , a ilość moli  $n$  jako stosunek masy substancji  $m_i$  do masy moła substancji  $M$ ,  $n = m_i/M$  i podstawiamy do wzoru (18)

$$C_m = \frac{m_i \cdot d}{M \cdot m} \quad (20)$$

Ze wzoru (11) wyznaczamy  $m_i$  i podstawiamy do wzoru (20). Po przekształceniu otrzymamy wzory do przeliczania stężeń:

$$C_m = \frac{C_p \cdot d}{100\% \cdot M} \quad (21) \quad C_p = \frac{C_m \cdot M \cdot 100\%}{d} \quad (22)$$

**Przykład 20.** Obliczyć stężenie molowe 15% roztworu  $NaCl$ , jeżeli jego gęstość wynosi  $1,10 \text{ g/cm}^3$ .

Masa molowa  $NaCl$  wynosi  $58,5 \text{ g/mol}$ .

Korzystamy ze wzoru (21) do którego wstawiamy dane liczbowe:

$$C_m = \frac{15\% \cdot 1,10 \text{ g/cm}^3}{100\% \cdot 58,5 \text{ g/mol}} = \frac{15\% \cdot 1100 \text{ g/dm}^3}{100\% \cdot 58,5 \text{ g/mol}} = 2,82 \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiedź: 15% roztwór  $NaCl$  jest 2,82 molowy.

Przykład możemy rozwiązać również metodą proporcji.

Obliczamy, jaka jest objętość  $100,0 \text{ g}$  roztworu o gęstości  $1,10 \text{ g/cm}^3$ .

$$\begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 - 1,10 \text{ g} \\ x \text{ cm}^3 - 100,0 \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{1 \text{ cm}^3 \cdot 100,0 \text{ g}}{1,10 \text{ g}} = 90,9 \text{ cm}^3$$

Obliczamy, ile gramów  $NaCl$  zawartych jest w  $1000,0 \text{ cm}^3$  roztworu,

$$\begin{array}{l} 90,9 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} - 15,0 \text{ g } NaCl \\ 1000,0 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} - x_1 \text{ g } NaCl \end{array}$$

$$x_1 = \frac{1000,0 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} \cdot 15,0 \text{ g } NaCl}{90 \text{ cm}^3 \text{ roztworu}} = 165,0 \text{ g } NaCl$$

W 1 dm<sup>3</sup> roztworu zawartych jest 165,0 g *NaCl*. Aby obliczyć stężenie molowe, należy obliczyć, ile moli stanowi 165,0 g *NaCl*.

$$n = 165,0 \text{ g} / 58,5 \text{ g/mol} = 2,82 \text{ mola.}$$

Odpowiedź: 15% roztwór *NaCl* jest 2,82 molowy.

**Przykład 21.** Obliczyć stężenie procentowe 12,0 molowego roztworu *NaOH* o gęstości 1,37 g/cm<sup>3</sup>.

Masa molowa *NaOH* wynosi 40,0 g/mol.

Korzystamy ze wzoru (22), do którego wstawiamy dane liczbowe:

$$C_p = \frac{12,0 \text{ mol/dm}^3 \cdot 40 \text{ g/mol} \cdot 100\%}{1,37 \text{ g/cm}^3} = \frac{12,0 \text{ mol/dm}^3 \cdot 40 \text{ g/mol} \cdot 100\%}{1370 \text{ g/dm}^3} = 35\%$$

Odpowiedź: Roztwór jest 35,0%.

Przykład możemy rozwiązać metodą proporcji.

Obliczmy masę 1000,0 cm<sup>3</sup> roztworu o gęstości 1,37 g/cm<sup>3</sup>.

$$\begin{array}{r} 1 \text{ cm}^3 - 1,37 \text{ g} \\ 1000 \text{ cm}^3 - \quad x \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{1000,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,37 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 1370,0 \text{ g}$$

W 1370,0 g tego roztworu zawartych jest 12,0 moli *NaOH*.

Obliczmy, ile gramów stanowi 12,0 mola *NaOH*.

$$m = 12,0 \text{ mola} \cdot 40,0 \text{ g/mol} = 480,0 \text{ g}$$

Obliczamy, ile gramów *NaOH* zawartych jest w 100,0 g tego roztworu:

$$\begin{array}{r} 1370,0 \text{ g roztworu} \quad - \quad 480,0 \text{ g NaOH} \\ 100,0 \text{ g roztworu} \quad - \quad \quad x_1 \text{ g NaOH} \end{array}$$

$$x_1 = \frac{100,0 \text{ g roztworu} \cdot 480,0 \text{ g NaOH}}{1370,0 \text{ g roztworu}} = 35,0 \text{ g NaOH}$$

Odpowiedź: Roztwór jest 35,0%.



## 5. PODSTAWOWY SPRZĘT STOSOWANY W LABORATORIUM CHEMICZNYM

Dobrze urządzona pracownia chemiczna powinna posiadać znaczną ilość stanowisk roboczych przeznaczonych dla uczniów w postaci stołów, krzeseł, przewodów gazowych, wodociągowych, elektrycznych, zlewów, kontaktów itp. (rys. 1). Niezbędny jest stół demonstracyjny nauczyciela, wyciąg oraz różnego rodzaju sprzęt i materiały chemiczne. Podstawowym sprzętem jest szkło laboratoryjne i wiele różnego rodzaju urządzeń laboratoryjnych.



Rys. 1. Zdjęcie laboratorium chemii [źródło własne]

### *Wagi i ich obsługa*

Do pracy w laboratorium chemicznym najczęściej używa się wag technicznych – do mniej dokładnych pomiarów, oraz wag analitycznych – do pomiarów precyzyjnych (rys. 2). Waga analityczna charakteryzuje się dokładnością do 0,0001 g (przy nośności do 100 g), z kolei waga techniczna charakteryzuje się dokładnością do 0,1 g (przy nośności do 10 kg).

Zasada działania wag jest jednakowa i oparta na dźwigni równoramiennej. Na metalowej belce podpartej w środku pryzmatem (przeważnie agatowym) w równych odległościach od punktu podparcia, zawieszane są również na pry-

zmatach dwie szalki: na jednej z nich umieszcza się przedmiot ważony, na drugiej odważniki. Znajdująca się w środku wskazówka pozwala zaobserwować na skali zrównoważenie się szalek.

Każda waga posiada tzw. urządzenie aretujące wagę, tzn. unieruchamiające ją przez podparcie szalek lub opuszczenie belki na trwałe podstawki. Waga nieużywana powinna być zawsze zaaretowana.

Wagi analityczne są urządzeniami precyzyjnymi, wymagającymi starannej opieki i właściwego obchodzenia się z nimi. Powinno się je możliwie izolować od wywołującej korozję atmosfery laboratoryjnej oraz chronić przed wstrząsami. Dlatego umieszczane są one w specjalnej obudowie szklanej oraz ustawiane na płytach wstrząsoodpornych – konsolach. Wielkości charakteryzujące każdą wagę to jej nośność oraz czułość względna i bezwzględna.

Nośnością wagi nazywamy największe dopuszczalne jej obciążenie, a nie powodujące odkształcenie belki nośnej. Natomiast czułością bezwzględną określa się najmniejszą dodatkową masę, która położona na jednej z szalek powoduje zauważalne wychylenie się wskazówki z położenia zerowego. Często czułością wagi nazywa się liczbę działek na skali, o które wychylił się wskazówka z położenia zerowego po obciążeniu jednej z szalek dodatkową masą 1 mg. Czułość względną wagi określa się stosunkiem czułości bezwzględnej do całkowitego obciążenia wagi w momencie ważenia.

W nowoczesnych laboratoriach chemicznych najczęściej stosuje się wagi elektroniczne. Zasady prawidłowego obsługiwanie wagi technicznej są następujące:

- waga musi być czysta,
- przedmiot ważony powinien być zawsze suchy, czysty i posiadać temperaturę otoczenia,
- przedmiot ważony powinien być stawiany na środku szalki wagi,
- nie wolno przekraczać dopuszczalnego obciążenia wagi.



Rys. 2. Wagi: analityczna, techniczna [źródło: [www.radwag.pl](http://www.radwag.pl)]



Miejsce pracy wagi elektronicznej powinno być wybrane starannie celem ograniczenia wpływu czynników mogących zakłócić pracę wagi. Miejsce to musi zapewniać odpowiednią temperaturę pracy wagi oraz niezbędną przestrzeń do jej obsługi. Waga powinna stać na stabilnym stole, wykonanym z materiału nieoddziaływującego magnetycznie na wagę. Niedopuszczalne są gwałtowne ruchy powietrza, wibracje, zapylenie, gwałtowne skoki temperatury lub wilgotność powietrza przekraczająca 90%. Waga powinna być oddalona od źródeł ciepła oraz urządzeń emitujących silne promieniowanie elektromagnetyczne lub pole magnetyczne.

Podczas eksploatacji wagi, w celu potwierdzenia jej sprawności, przed rozpoczęciem i po zakończeniu każdej ważnej serii pomiarów zaleca się sprawdzić dokładność ważenia poprzez zważenie wzorca masy lub innego przedmiotu o dokładnie znanej masie. W przypadku stwierdzenia przekroczenia dopuszczalnego błędu pomiaru wagi zaleca się kalibrację zewnętrznym wzorcem masy lub kontakt z autoryzowanym serwisem.

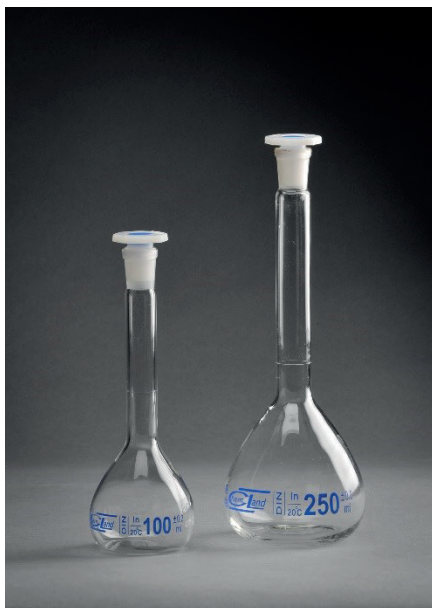
Waga elektroniczna umożliwia tarowanie w całym zakresie pomiarowym. Dokonuje się tego przez naciśnięcie klawisza „T”. Tarowanie nie powoduje poszerzenia zakresu pomiarowego, a jedynie odejmowanie tary od masy znajdującej się na szalce wagi. Z kolei wynik ważenia należy odczytywać podczas świecenia się wskaźnika sygnalizującego ustabilizowanie się wyniku.

### ***Szkoło laboratoryjne***

***Kolby miarowe*** służą do przygotowywania roztworów o określonym stężeniu lub do rozcieńczania roztworów do określonej objętości. Są to naczynia płaskodenne kształtu kulistego lub gruszkowatego (rys. 3). Pojemność kolby jest zaznaczona kreską znajdującą się na ogół w połowie szyjki kolby. Na kolbie podana jest pojemność naczynia oraz temperatura kalibrowania (najczęściej 20°C lub 25°C). Ich pojemność waha się od 5 cm<sup>3</sup> do 1 dm<sup>3</sup>. Mogą one pomieścić wewnątrz ściśle określoną objętość cieczy. W przypadku cieczy przezroczystych kolbę napełnia się do kreski, przy czym poziom cieczy odczytuje się z menisku dolnego. Natomiast dla cieczy zabarwionych odczytu poziomu cieczy dokonuje się na podstawie menisku górnego.

***Kolby stożkowe (kolby Erlenmayera)*** są szczególnie przydatne w analizie miareczkowej. Najczęściej w laboratorium stosuje się kolby Erlenmayera o pojemności 100 i 250 cm<sup>3</sup> (rys. 4).

***Pipety*** służą do odmierzania i przenoszenia cieczy o ściśle określonej objętości z jednego naczynia do drugiego. Wyróżnia się pipety klasyczne i automatyczne (rys. 5). Stosowane są dwa typy pipet klasycznych: pipety pełne (jednomiarowe) zaopatrzone w jedną kreskę służące do odmierzania cieczy o zawsze takiej samej objętości i pipety miarowe o większej liczbie podziałek, pozwalającej na odmierzanie różnych objętości cieczy. Pojemność pipet klasycznych wynosi najczęściej: 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 cm<sup>3</sup>.



Rys. 3. Kolby miarowe [źródło własne]



Rys. 4. Kolby Erlenmayera [źródło własne]



**Rys. 5.** Pipety: klasyczna wielomiarowa, klasyczna jednomiarowa, automatyczna [źródło własne]

Oprócz pipet klasycznych stosowane są automatyczne pipety strzykawkowe. Mogą one być stosowane do dozowania (odmierzenia) zarówno mikro- jak i makroobjętości cieczy. Objętość dozowanej cieczy jest praktycznie pozbawiona błędów związanych z wypływem, ponieważ jest on wymuszony przez tłok znajdujący się w pipecie. Pipety te są wyposażone w wymienne końcówki wykonane z niezwilżanego tworzywa, co minimalizuje błędy wywołane zwilżalnością. Pojemność pipet automatycznych wynosi zazwyczaj od  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$  do  $10 \text{ cm}^3$ .

Do odmierzenia przybliżonych objętości cieczy służą **cyliny miarowe**. Naczynia te mają pojemność od  $10 \text{ cm}^3$  do  $2 \text{ dm}^3$ , a dokładność podziałki zależy od ich pojemności. Aby uniknąć błędów, zawsze powinno się dobierać cylinder o odpowiedniej pojemności. Cylindry wykonywane są ze szkła, a także z odpowiednich tworzyw sztucznych (rys. 6).



Rys. 5. Cylindry miarowe [źródło własne]

**Biurety** służą do dokładnego odmierzenia (dozowania) roztworów mianowanych podczas miareczkowania. Są to wąskie rurki o jednakowym przekroju, zakończone od dołu szlifowanym kurkiem. W analizie miareczkowej stosuje się biurety o pojemności  $25\text{ cm}^3$  i  $50\text{ cm}^3$ , z zaznaczoną skalą co  $0,1\text{ cm}^3$ . Do miareczkowania małymi objętościami roztworu mianowanego stosuje się tzw. mikrobiurety o pojemności  $2,5$  i  $10\text{ cm}^3$ , których podziałka ma oznaczoną skalę co  $0,05\text{ cm}^3$ . Do miareczkowania roztworami alkalicznymi stosuje się biurety zakończone na dole rurką gumową zamykaną ściskaczem Mohra lub perełką szklaną oraz biurety z kranem teflonowym.

Proces miareczkowania można znacznie przyspieszyć przez stosowanie biuret z automatycznym nastawianiem zera, w których po napełnieniu poziom cieczy samoczynnie ustala się na poziomie zerowym. Są one potocznie nazywane biuretami automatycznymi (rys. 7).

**Zlewka** jest to płaskodenne, cylindryczne naczynie laboratoryjne ogólnego użytku (rys. 8). Typowa zlewka przypomina kształtem szklankę, jest jednak wykonana z odpornego na nagłe zmiany temperatury szkła borokrzemianowego i ma lekko zaokrąglone połączenie dna ze ściankami, aby uniknąć naprężeń i pęknięć przy ogrzewaniu. Rzadziej spotyka się zlewki wykonane z tworzyw sztucznych. Większość zlewek posiada „dzióbek”, ułatwiający przelewanie płynów, oraz orientacyjną skalę objętości. Pojemność zlewek jest bardzo zróżnicowana, od kilku mililitrów do kilku litrów. Stosunek średnicy dna do wysoko-

ści ścianek bocznych zlewek zmienia się w bardzo szerokim zakresie – od ok. 3:1 (krystalizatory) do 1:5 (zlewki wysmukłe).



Rys. 7. Biurety: z kranem teflonowym, z automatycznym nastawianiem zera  
[źródło własne]

Zlewki są stosowane w laboratorium do wielu celów:

- zlewki o średniej proporcji średnicy dna do wysokości ścianek, mają najbardziej uniwersalny charakter i są stosowane do rozmaitych celów – od przygotowywania roztworów i zgrubnego odmierzania objętości substratów, poprzez prowadzenie w nich prostych reakcji i testów, aż do zbierania w nich zużytych odczynników,
- zlewki smukłe, czyli wąskie i o wysokich ściankach są najczęściej wykorzystywane przy miareczkowaniu,
- zlewki płaskie są często nazywane krystalizatorami, gdyż najczęściej są stosowane do przeprowadzania krystalizacji, choć często stosuje się je także jako naczynia do łaźni grzejnych; zlewki płaskie zazwyczaj nie posiadają skali.



Rys. 8. Zlewki [źródło własne]

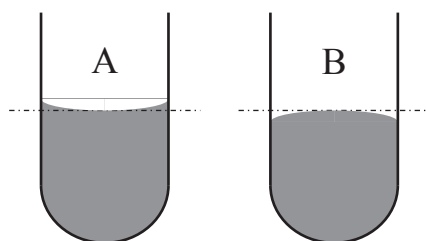
### *Menisk*

Ważnym pojęciem stosowanym w laboratorium chemii, jest definicja menisku. Meniskiem określa się kształt powierzchni cieczy w naczyniu. Kształt menisku i kierunek jego wypukłości zależy od:

- w przypadku dwóch cieczy: wypadkowej energii powierzchniowej obu stykających się faz,
- w przypadku układu gaz-ciecz od wypadkowej energii powierzchniowej ścianek naczynia i sumarycznego napięcia powierzchniowego lustra cieczy.

Dla układu gaz-ciecz w rurce z materiału trudno zwilżalnego przez tę ciecz (np. rtęć w rurce szklanej), ciecz tworzy menisk wypukły. Jeżeli ciecz odpowiednio dobrze zwilża materiał rurki (np. etanol w rurce szklanej) tworzy się menisk wklęsły.

Prawidłowe odczytanie menisku umożliwia dokładne określenie poziomu cieczy w kolbie miarowej, pipecie czy biurecie, czyli dokładnej objętości danej cieczy.



Rys. 9. Menisk: a) dolny, b) górny

Aby dokonać prawidłowego odczytania menisku, oko odczytującego musi znajdować się na wysokości kreski oznaczającej objętość.

Menisk wklęsły występuje, gdy siły oddziaływania między cząsteczkami cieczy i ścianek są większe od sił oddziaływania między cząsteczkami cieczy – powierzchnia cieczy w pobliżu ścianek zakrzywia się w górę (rys. 9A).

Z kolei menisk wypukły występuje, gdy siły oddziaływania między cząsteczkami cieczy i ścianek są mniejsze od sił oddziaływania między cząsteczkami cieczy – powierzchnia cieczy w pobliżu ścianek zakrzywia się w dół (rys. 9B).





## 6. ANALIZA BŁĘDÓW POMIAROWYCH

W obliczeniach chemicznych występują wartości liczbowe rozmaitych wielkości fizycznych, otrzymane doświadczalnie, tzn. przez dokonanie odpowiednich pomiarów. Każdy pomiar charakteryzuje się zawsze ograniczoną dokładnością. Nawet najbardziej dokładne metody pomiarowe dają wyniki obarczone błędem. Zatem wyniki wszelkich pomiarów, a więc i obliczeń wyrażane są liczbami przybliżonymi. Działania na takich liczbach oparte są na kilku regułach, upraszczających technikę obliczeń oraz wskazujących, jak należy wyrazić poprawnie wynik końcowy.

Nie jest jednak łatwo określić wiarygodność otrzymanych wyników w oparciu o analizę chemiczną. Określenie to jednak musi być przeprowadzone, ponieważ dane o nieznaney wiarygodności są bezwartościowe. Z drugiej strony niezbyt dokładne wyniki pomiarów mogą okazać się wartościowe, jeżeli zostanie określony przedział ich niepewności na odpowiednim poziomie prawdopodobieństwa.

### *Błąd bezwzględny*

Błąd bezwzględny (absolutny) jest to różnica między znalezioną wartością  $x$  a prawdziwą (rzeczywistą) zawartością składnika  $\mu$ :

$$b = x - \mu \quad (1)$$

gdzie:  $b$  – błąd bezwzględny

Znak błędu bezwzględnego jest dodatni, gdy  $\mu < x$  i ujemny, gdy  $\mu > x$ . Często jednak wyraża się błąd bezwzględny nie uwzględniając znaku,  $b = |x - \mu|$ .

Bezwzględna wartość błędu nie daje jednak pojęcia, o jakości wyniku, który także zależy od poziomu zawartości danego składnika. Błędy bezwzględne są nieporównywalne. Porównywać można tylko błędy względne.

### *Błąd względny*

Błąd względny ( $b_{wzg}$ ) jest to błąd wyrażony stosunkiem błędu bezwzględnego do wartości prawdziwej:

$$b_{wzg} = \frac{b}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu} \quad (2)$$

Jest to więc błąd wyrażony jako ułamek wartości prawdziwej. Zwykle w praktyce analitycznej jest on wyrażany w procentach i nazywa się wtedy błędem procentowym:

$$b_{wzg} = \frac{x-\mu}{\mu} \cdot 100\% \quad (3)$$

**Przykład 1.** Podczas przyrządzania trzech roztworów w różnych ilościach rozpuszczalnika odmierzone trzy porcje tego rozpuszczalnika: a) 1000 cm<sup>3</sup>, b) 100 cm<sup>3</sup>, c) 10 cm<sup>3</sup>. Wszystkie pomiary objętości wykonano z błędem bezwzględnym równym  $\pm 1$  cm<sup>3</sup>. Obliczyć błąd względny każdego pomiaru:

$$a) \frac{1 \cdot 100}{1000} = 0,1\% \quad b) \frac{1 \cdot 100}{100} = 1\% \quad c) \frac{1 \cdot 100}{10} = 10\%$$

Najbardziej dokładny jest pomiar pierwszy, a najmniej ostatni. Z przykładu tego wynika, że błąd bezwzględny nie określa dokładności pomiaru w dostatecznym stopniu. Bardzo obiektywnym wskaźnikiem dokładności jest błąd względny.

### *Cyfry znaczące*

Wartość liczbową wyniku pomiaru lub obliczenia powinna zawierać taką liczbę cyfr znaczących, aby tylko ostatnia cyfra była niepewna. Miejsce tej cyfry określa błąd bezwzględny.

Jeżeli na przykład próbkę badanej substancji odważa się na zwykłej wadze laboratoryjnej, której dokładność wynosi  $\pm 0,01$  g, to wynik ważenia należy podać tylko do setnych części grama, np. 2,76 g. Jeżeli natomiast ważenie wykonano na wadze analitycznej, to w wyniku powinno się uwzględnić cztery cyfry po przecinku, np. 2,1234 g, gdyż dokładność ważenia wynosi  $\pm 0,0001$  g. W pierwszym przypadku wynik pomiaru wyrażony jest trzema cyframi znaczącymi, a drugi pięcioma, przy czym ostatnie cyfry w obu przypadkach są niepewne.

Każda spośród cyfr od 0 do 9 może być cyfrą znaczącą. Jedyne zero w niektórych przypadkach może nie być liczbą znaczącą, np. w liczbie 0,0069 g wyrażającej masę osadu wszystkie zera nie są cyframi znaczącymi, lecz określają rząd wielkości. Liczba ta składa się tylko z dwóch cyfr znaczących: 6 i 9.

Jeżeli zero znajduje się między cyframi znaczącymi, jest ono także cyfrą znaczącą. Na przykład liczby 11,005; 100,01 i 20,203 złożone są z pięciu cyfr znaczących. Zero na końcu liczby może być liczbą znaczącą, ale może nią również nie być zależnie od dokładności, z jaką oznaczono daną wielkość. W liczbie 1560 cm<sup>3</sup>, która jest wynikiem pomiaru objętości, zero jest cyfrą znaczącą w przypadku, gdy pomiar wykonano z dokładnością do  $\pm 1$  cm<sup>3</sup>, natomiast nie jest ono cyfrą znaczącą, gdy dokładność pomiaru wynosi tylko  $\pm 10$  cm<sup>3</sup>. Aby uniknąć niejasności, w takich przypadkach wynik powinien być podany w postaci iloczynu: 1,560·10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup> albo 1,56·10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup> lub też można go wyrazić w innych jednostkach, np. 1,560 dm<sup>3</sup> lub 1,56 dm<sup>3</sup>, zależnie od dokładności pomiaru.

Aby zaokrąglić liczbę do  $n$  cyfr znaczących, należy odrzucić wszystkie cyfry zapisane z prawej strony  $n$ -tej cyfry znaczącej (w przypadku gdy znajduje się ona w pozycji ułamkowej), lub też zastąpić je zerami, gdy  $n$ -ta cyfra znacząca znajduje się na pozycji całkowitej.

Jeżeli pierwsza z odrzuconych cyfr jest:

- mniejsza niż 5, to pozostałych cyfr nie zmienia się,
- większa niż 5, to do ostatniej pozostawionej cyfry dodaje się 1,
- równa 5, a spośród pozostałych odrzuconych cyfr przynajmniej jedna nie jest zerem, to do ostatniej pozostawionej cyfry dodaje się 1,
- równa 5, a pozostałe odrzucone cyfry są zerami, to do ostatniej pozostawionej cyfry dodaje się 1, gdy jest ona nieparzysta, lub pozostawia bez zmian, gdy jest parzysta (ewentualnie równa 0).

**Przykład 2.** Ile cyfr znaczących zawierają następujące wartości liczbowe różnych wielkości fizycznych: a) 0,03012 g; b) 1,0008 g; c)  $9,207 \cdot 10^{-28}$  g; d)  $0,45 \text{ cm}^3$ ; e)  $35,00 \text{ cm}^3$ ; f)  $1,205^\circ\text{C}$ ; g)  $0,0065^\circ\text{C}$ ; h)  $273,16^\circ\text{K}$ ; i) 3,1820 dżula; j)  $6,025 \cdot 10^{19} \text{ mol}^{-1}$ ; k) 399793,9 km/s; l) 4,3330?

*Odpowiedź: a) trzy; b) cztery; c) cztery; d) dwie; e) cztery; f) cztery; g) dwie; h) pięć; i) pięć; j) cztery; k) siedem; l) pięć.*

**Przykład 3.** Przykłady przedstawiają uzyskane dane pomiarowe: 1,4532; 258502; 289150; 8,435000; 0,37496; 1775; 6348; 0,53450; 11,25001. Należy je zaokrąglić do trzech cyfr znaczących zgodnie z przedstawionymi powyżej zasadami:

$1,4532 = 1,45$	$258502 = 259000$	$289150 = 289000$
$8,435000 = 8,44$	$0,37496 = 0,375$	$1775 = 1780$
$6348 = 6350$	$0,53450 = 0,534$	$11,25001 = 11,3$

### ***Błędy grube, przypadkowe i systematyczne***

**Błąd gruby** charakteryzuje wynik pomiaru znacznie odbiegający od pozostałych wyników z serii. Źródłem błędów grubych mogą być: nieprawidłowe wykonanie pomiaru, użycie wadliwie działającego przyrządu, niewłaściwe pobranie i przechowywanie próbek, błędy rachunkowe, użycie nieprawidłowej skali na przyrządzie. Błąd gruby może poważnie wpłynąć na poprawność wyniku końcowego, dlatego należy przeprowadzić kilka oznaczeń równoległych w celu zidentyfikowania i usunięcia wyników obarczonych tym błędem.

**Błąd przypadkowy** jest to błąd spowodowany zespołem czynników przypadkowych, działających w chwili wykonywania pomiaru. Wielkość i kierunek błędów przypadkowych nie wykazują określonej prawidłowości. Są to błędy różne co do znaku, a ich występowanie tłumaczy się jako skutek sumowania błędów cząstkowych, tj. małych i nieprzewidzianych błędów powstających w toku poszczególnych operacji postępowania analitycznego. Są to błędy, które powodu-

ją, że wyniki wielokrotnych oznaczeń wykonanych jak najstaranniej przez tę samą osobę i możliwie w tych samych warunkach nie są jednakowe. Ich przyczynami są np. przypadkowe zanieczyszczenia osadu lub roztworu, przypadkowe straty, zmęczenie analityka i związane z tym chwilowe zmniejszenie uwagi oraz niestabilność pracy aparatury.

**Błąd systematyczny** jest to odchylenie wartości średniej serii pomiarów od wartości prawdziwej, występujące stale podczas dokonywania pomiarów tą samą metodą lub za pomocą danego przyrządu. Przyczyną błędów systematycznych jest jednokierunkowe, stałe działanie jakiegoś czynnika lub zespołu czynników, powodujące stałą zmianę wyników oznaczeń. Na skutek tego błędy systematyczne deformują wynik zawsze w określonym kierunku i mają ściśle określoną przyczynę wynikającą z metody analitycznej lub niedokładności aparatu pomiarowego, a także stosowania odczynników o niewystarczającej czystości.

### ***Statystyczne sposoby interpretacji wyników analizy***

Niepewność wyników analizy spowodowana błędami przypadkowymi może zostać oceniona poprzez statystyczną interpretację uzyskanych w toku analizy wartości pomiarowych. Ocena niepewności wyników ma bardzo duże znaczenie i powinna być podawana wraz z wynikami analizy. W statystycznej obróbce wyników pomiarów zakłada się, że wyniki otrzymane w serii pomiarowej stanowią niewielką część wyników, jakie teoretycznie można by otrzymać dysponując odpowiednią ilością czasu i materiału analitycznego. Najważniejsze sposoby interpretacji wyników analizy to średnia arytmetyczna, wariancja i odchylenie standardowe.

### ***Średnia arytmetyczna***

Średnia z populacji ( $\mu$ ) jest wartością średniej arytmetycznej z całej zbiorowości i jest utożsamiana z wartością rzeczywistą. Średnia z próby  $\bar{x}$  wyraża się wzorem:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (4)$$

gdzie:  $x_i$  oznacza pojedynczy (i-ty) wynik analizy w serii N-elementowej.

**Przykład 4.** Wykonano kalibrację biurety o pojemności nominalnej 10 cm<sup>3</sup>, otrzymując dane zamieszczone w tabeli 1. Korzystając z tych danych należy wyznaczyć wartości średnie z próby ( $\bar{x}$ ) dla pierwszych: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 pomiarów.

Tabela 1.

Dane kalibracyjne biurety o pojemności 10 cm<sup>3</sup>

Numer pomiaru	Objętość cm <sup>3</sup>	Numer pomiaru	Objętość cm <sup>3</sup>	Numer pomiaru	Objętość cm <sup>3</sup>	Numer pomiaru	Objętość cm <sup>3</sup>
1.	8,654	14.	8,659	27.	8,661	40.	8,649
2.	8,660	15.	8,658	28.	8,663	41.	8,650
3.	8,651	16.	8,657	29.	8,657	42.	8,652
4.	8,648	17.	8,647	30.	8,652	43.	8,654
5.	8,649	18.	8,649	31.	8,655	44.	8,653
6.	8,661	19.	8,648	32.	8,653	45.	8,657
7.	8,660	20.	8,662	33.	8,650	46.	8,656
8.	8,663	21.	8,657	34.	8,650	47.	8,656
9.	8,652	22.	8,657	35.	8,651	48.	8,658
10.	8,651	23.	8,655	36.	8,657	49.	8,655
11.	8,647	24.	8,650	37.	8,650	50.	8,654
12.	8,647	25.	8,659	38.	8,647		
13.	8,647	26.	8,660	39.	8,648		

$$\bar{x}_{10} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} x_i = 8,655;$$

$$\bar{x}_{20} = \frac{1}{20} \sum_{i=1}^{20} x_i = 8,654;$$

$$\bar{x}_{30} = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} x_i = 8,655;$$

$$\bar{x}_{40} = \frac{1}{40} \sum_{i=1}^{40} x_i = 8,654;$$

$$\bar{x}_{50} = \frac{1}{50} \sum_{i=1}^{50} x_i = 8,654$$

Z tych wyliczeń wynika, że dla próby złożonej z 40 i więcej pomiarów ( $i \geq 40$ ) wartość średnia osiąga wartość stałą.

### Odchylenie standardowe

Odchylenie standardowe (s) wyraża się wzorem:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (5)$$

gdzie:

$x_i$  – i-ty wynik z serii N elementów,

$\bar{x}$  – średnia z próby,

(N-1) – liczba stopni swobody układu.

Odchylenie standardowe (s) z próby stanowi ocenę błędu przypadkowego, jakim obarczone są poszczególne oznaczenia. Określa ono rozrzut wokół wartości średniej. Wartość s jest miarą powtarzalności i odtwarzalności wyników analizy. Im wartość s jest mniejsza, tym mniejszy jest rozrzut wyników, a metoda bardziej precyzyjna. Metodę precyzyjną charakteryzuje rozrzut wyników, co pozwala na uzyskanie dokładnych pomiarów tylko wtedy, gdy jest ona obciążona

błędem systematycznym. Odchylenie standardowe ma wymiar wielkości mierzonej.

**Przykład 5.** Korzystając z danych pomiarowych dla przykładu 4, obliczyć wartości odchylenia standardowego z próby (s) obejmującej: 10, 20, 30, 40, 50 pomiarów.

*Rozwiązanie:*

$$s_{10} = \sqrt{\frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (x_i - 8,655)^2} = 0,0055 \text{cm}^3$$

$$s_{20} = \sqrt{\frac{1}{19} \sum_{i=1}^{20} (x_i - 8,654)^2} = 0,0058 \text{cm}^3$$

$$s_{30} = \sqrt{\frac{1}{29} \sum_{i=1}^{30} (x_i - 8,655)^2} = 0,0055 \text{cm}^3$$

$$s_{40} = \sqrt{\frac{1}{39} \sum_{i=1}^{40} (x_i - 8,654)^2} = 0,0052 \text{cm}^3$$

$$s_{50} = \sqrt{\frac{1}{49} \sum_{i=1}^{50} (x_i - 8,654)^2} = 0,0047 \text{cm}^3$$

## 7. WARUNKI BEZPIECZEŃSTWA W LABORATORIUM CHEMII

### *Zasady panujące w laboratorium*

W pomieszczeniach laboratoryjnych, w których przeprowadzane są eksperymenty, należy zachować szczególną ostrożność z uwagi na obecność substancji o właściwościach parzących, toksycznych, palnych i wybuchowych. Karty charakterystyki wszystkich substancji są dostępne w laboratorium i każdy student ma prawo zapoznać się z nimi. Dlatego w czasie eksperymentów należy przestrzegać następujących zasad:

- na polecenie prowadzącego zajęcia należy stosować okulary ochronne,
- należy nosić odzież ochronną – fartuch,
- w szczególnych przypadkach należy używać rękawic ochronnych,
- utrzymywać w porządku i czystości miejsce pracy,
- nie wyrzucać do zlewu osadów ani żadnych części stałych takich jak: sączki, bibuły, korki, zbite szkło, jak również nie wylewać stężonych roztworów kwasów i zasad,
- nie wolno zabierać odczynników z półek, na których stoją i gromadzić na stołach laboratoryjnych,
- pobranych chemikaliów nie należy wlewać lub wsypywać z powrotem do butelek lub słoików,
- przed pobraniem odczynnika należy sprawdzić napis na etykiecie,
- ze względu na bezpieczeństwo własne jak i otoczenia należy pracować pod wyciągiem w przypadkach:
  - nalewania, odparowywania i rozcieńczania stężonych roztworów kwasów,
  - ogrzewania roztworów alkaicznych,
  - stapiania,
  - strącania i odsączania siarczków,
  - wykonywania wszelkich badań z wydzielaniem się substancji trujących, jak:  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $CO$ ,  $Cl_2$ , tlenków azotu, lotnych związków arsenu i rtęci,
  - wykonywania wszelkich prób na jon chlorowy,
- przebywanie w laboratorium możliwy jest tylko w obecności prowadzącego zajęcia,
- droga ewakuacji w przypadku pożaru powinna być znana,
- trzeba znać miejsce przechowywania i sposób obsługi sprzętu przeciwpożarowego,

- otwarte zawory gazowe, zapach gazu, uszkodzone gniazda elektryczne, a także o innych niebezpieczeństwach należy bezzwłocznie informować prowadzącego zajęcia,
- dotykanie przyrządów, chemikaliów, przełączników bez zezwolenia prowadzącego zajęcia jest zabronione,
- zabronione jest wylewanie do zlewów stężonych roztworów kwasów i zasad, odczynników łatwo palnych itp., substancje te umieszcza się w specjalnie do tego przeznaczonych pojemnikach,
- włączanie urządzeń elektrycznych lub otwieranie zaworów gazowych jest dopuszczalne tylko na polecenie prowadzącego zajęcia,
- miejsce i zawartość apteczki podręcznej muszą być znane,
- pipetowanie ustami jest zabronione,
- nie wolno wykonywać żadnych doświadczeń bez uzgodnienia z prowadzącym zajęcia,
- ze względu na możliwość zatrucia nie należy pić wody z naczyń laboratoryjnych oraz spożywać posiłków w pracowni,
- należy myć ręce przed opuszczeniem pracowni,
- w dobrze widocznym miejscu, najlepiej w sąsiedztwie telefonu, należy umieścić spis telefonów alarmowych:

Policja	997
Straż pożarna	998
Pogotowie	999

Chemikalia przechowuje się w pojemnikach dostarczanych przez producenta bądź importera. Na wszystkich pojemnikach, w których przechowywane są substancje niebezpieczne, należy nanieść odpowiednie oznaczenie w postaci piktogramów. Zgodnie z nową klasyfikacją i oznakowaniem substancji niebezpiecznych (GHS) oraz Rozporządzeniem Ministra Zdrowia w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz.U. z 2012 poz. 1018), w tabeli 1 zestawiono klasyfikację substancji niebezpiecznych.

### ***Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach***

W laboratorium chemicznym mamy do czynienia z różnego rodzaju zagrożeniami, do których należą: zatrucia, zranienia oraz oparzenia chemiczne i termiczne. Kontakt chemikaliów ze skórą, szczególnie jeżeli są to związki żrące, może wywołać stany zapalne, oparzenia albo różnego rodzaju wysypki. Jeżeli dojdzie do skażenia skóry substancją chemiczną, należy spłukać skórę dużą ilością wody. W przypadku skażenia ubrania, należy je zdjąć, skórę spłukać dużą ilością wody (używając prysznica). Gdy jest to konieczne, należy wezwać pomoc medyczną.



Kontakt substancji chemicznej z okiem może uszkodzić tkankę, powodując ślepotę. Jeżeli substancja chemiczna dostanie się do oka (oczu), należy je natychmiast przemyć dużą ilością wody, przez co najmniej 15 minut, stosując natrysk do przemywania oczu. Należy zapewnić pomoc medyczną.

**Tabela 1.**

Klasyfikacja substancji niebezpiecznych  
[źródło <http://tablicebhp.com/oznakowaniesybstancjichemicznych>]

Symbol	Klasyfikacja	Opis
	Substancje i mieszaniny żrące	Substancje i mieszaniny, które w zetknięciu z żywymi tkankami mogą powodować ich zniszczenie.
	Substancje i mieszaniny drażniące	Substancje i mieszaniny niewykazujące działania żrącego, które w przypadku krótkotrwałego, długotrwałego lub wielokrotnego kontaktu ze skórą lub błoną śluzową mogą powodować ich stany zapalne.
	Substancje i mieszaniny skrajnie łatwopalne	Substancje i mieszaniny w stanie ciekłym o wyjątkowo niskiej temperaturze zapłonu i wyjątkowo niskiej temperaturze wrzenia oraz substancje i mieszaniny w stanie gazowym, które w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury palą się w kontakcie z powietrzem.
	Substancje i mieszaniny wysoce łatwopalne	Substancje i mieszaniny, które bez dostarczenia energii w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury, w kontakcie z powietrzem mogą się nagrzać i w konsekwencji zapalić się. Substancje i mieszaniny w stanie stałym, które w wyniku krótkotrwałego kontaktu ze źródłem zapłonu mogą zapalić się i proces palenia się lub tlenia trwa nadal po usunięciu źródła zapłonu. Substancje i mieszaniny w stanie ciekłym o bardzo niskiej temperaturze zapłonu. Substancje i mieszaniny, które w kontakcie z wodą lub wilgotnym powietrzem wydzielają skrajnie łatwopalne gazy w niebezpiecznych ilościach.

	<p>Substancje i mieszaniny niebezpieczne dla środowiska</p>	<p>Substancje i mieszaniny, które po przedostaniu się do środowiska stwarzają lub mogą stwarzać natychmiastowe lub opóźnione zagrożenie dla jednego lub większej liczby elementów środowiska.</p>
	<p>Substancje i mieszaniny bardzo toksyczne</p>	<p>Substancje i mieszaniny, które w przypadku połknięcia, wchłonięcia drogą oddechową lub przez skórę ich bardzo małych ilości mogą spowodować zgon albo bardzo ostre lub przewlekłe niekorzystne skutki dla zdrowia człowieka.</p>
	<p>Substancje i mieszaniny toksyczne</p>	<p>Substancje i mieszaniny, które w przypadku połknięcia, wchłonięcia drogą oddechową lub przez skórę ich małych ilości mogą spowodować zgon albo bardzo ostre lub przewlekłe niekorzystne skutki dla zdrowia człowieka.</p>
	<p>Substancje i mieszaniny szkodliwe</p>	<p>Substancje i mieszaniny, które w przypadku połknięcia, wchłonięcia drogą oddechową lub przez skórę mogą spowodować zgon albo bardzo ostre lub przewlekłe niekorzystne skutki dla zdrowia człowieka. Substancje i mieszaniny działające chronicznie (CMR) – czyli rakotwórczo, mutagennie i szkodliwie na rozrodczość.</p>
	<p>Substancje i mieszaniny utleniające</p>	<p>Substancje i mieszaniny, których reakcje wywołane kontaktem z innymi substancjami, w szczególności łatwopalnymi, są reakcjami wysoce egzotermicznymi.</p>
	<p>Substancja i mieszaniny wybuchowe</p>	<p>Ciała stałe, ciecze i materiały o konsystencji pasty lub żelu, które w wyniku reakcji egzotermicznej gwałtownie wydzielają gazy, oraz takie materiały, które w określonych warunkach badania detonują, ulegają szybkiej deflagracji lub wybuchają podczas podgrzewania w częściowo zamkniętej przestrzeni.</p>
	<p>Gazy pod ciśnieniem</p>	

W przypadku zatrucia poprzez drogi oddechowe (droga inhalacyjna), gdy substancja chemiczna była wdychana, poszkodowanego należy wyprowadzić natychmiast na świeże powietrze, rozpiąć, rozluźnić odzież i zdjąć ją, jeżeli jest skażona. Gdy jest to konieczne, należy wezwać pomoc medyczną. W przypadku, gdy substancja chemiczna została połknięta, należy wezwać pomoc medyczną.

Wywoływanie wymiotów może być niebezpieczne, gdy poszkodowany nie jest całkowicie przytomny albo gdy substancja połknięta ma właściwości żrące.

W przypadku oparzeń termicznych oparzoną powierzchnię należy zanurzyć i przytrzymać przez dłuższy czas w zimnej wodzie, a następnie powinno przyłożyć się jałowy opatrunek. Jeżeli powierzchnia oparzenia jest duża, należy postępować podobnie, a następnie okryć oparzoną powierzchnię czystym prześcieradłem. Na oparzenia stosować zimną wodę lub okład z lodu, nie nakładać kremów ani tłuszczu. Gdy jest to konieczne, należy wezwać pomoc medyczną.

W przypadku oparzeń chemicznych (kwas lub zasada), spłukać skórę zimną wodą przez co najmniej 15 minut (gdy to możliwe użyć prysznic). Nigdy nie neutralizować silnego kwasu silną zasadą i silnej zasady silnym kwasem. Zdjąć ubranie z poparzonej części ciała i nałożyć jałowy opatrunek. Wezwać pomoc medyczną.

Po wypadku należy wezwać pomoc medyczną przynajmniej kontrolnie, szczególnie, jeżeli doszło do skażenia oczu lub gdy narażenie na substancję chemiczną nastąpiło drogą oddechową albo przez kontakt ze skórą.



## 8. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Druga część skryptu zawiera opis dziewięciu ćwiczeń laboratoryjnych o różnorodnej tematyce dostosowanej do wybranych kierunków studiów na Wydziale Mechanicznym. Tematy ćwiczeń zostały dobrane w taki sposób, aby zapoznać Studentów z zagadnieniami chemii ogólnej związanymi tematycznie z wybranym kierunkiem studiów obowiązującymi na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej. Opis wykonania każdego ćwiczenia laboratoryjnego zawiera wstęp teoretyczny obejmujący podstawowe informacje związane z tematyką ćwiczenia, co w połączeniu z analizą lektury fachowej umożliwi Studentom zrozumienie celu ćwiczenia i właściwe jego wykonanie. W czasie zajęć laboratoryjnych, Studenci będą mogli zapoznać się z podstawowym sprzętem laboratoryjnym oraz poznać podstawowe metody analizy ilościowej i jakościowej. Zdobytą wiedzę z pewnością będzie przydatna podczas wykonywania ćwiczeń na stole laboratoryjnym.

Dla wszystkich kierunków studiów na Wydziale Mechanicznym przeznaczone są takie ćwiczenia laboratoryjne jak: hydroliza wybranych soli, oznaczanie twardości wody oraz zależność pH roztworów od stężenia.

Dla kierunków: *energetyka, mechatronika, mechanika i budowa maszyn oraz transport* dedykowane są dodatkowo zagadnienia omawiające: korozję chemiczną i elektrochemiczną metali, elektrolity i nieelektrolity, identyfikację kationów metali za pomocą reakcji charakterystycznych oraz analizy kroplowej. Z kolei dla kierunków *inżynieria środowiska oraz inżynieria chemiczna i procesowa* omówiono dodatkowo pojęcia: wpływ różnych czynników na szybkość reakcji, klasyfikację metod analizy objętościowej ze szczególnym uwzględnieniem alkacymetrii oraz oznaczanie metali za pomocą metod spektrofotometrycznych.

### 8.1. IDENTYFIKACJA ROZTWORÓW ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

#### 8.1.1. Mieszanina a związek chemiczny

W przyrodzie prawie nigdy nie spotyka się pierwiastków lub związków chemicznych występujących w stanie zupełnie czystym. Najczęściej występują one w postaci mieszanin. Mieszanina może być utworzona z pierwiastków, związków chemicznych lub z pierwiastków i związków.

Wszystkie mieszaniny są zawsze niejednorodne chemicznie, ponieważ są złożone z różnego rodzaju indywidualiów chemicznych. Chemicznie czysta woda jest układem jednorodnym chemicznie i nie jest mieszaniną, ponieważ składa się tylko z identycznych cząsteczek wody. Z kolei woda, w której rozpuszczono cukier, jest niejednorodną mieszaniną chemiczną, ponieważ składa się z cząsteczek wody i cukru. Mieszaninę takiego rodzaju nazywa się jednorodną fizycz-

nie, lecz jednolitą chemicznie. Określenie jednolity oznacza, iż substancja rozpuszczona w wodzie lub innym rozpuszczalniku jest bardzo rozdrobniona i równomiernie rozproszona, wskutek czego nie ulega rozdziałowi nawet bardzo długo, o ile nie nastąpi obniżenie temperatury mieszaniny lub odparowanie rozpuszczalnika. Przykładem mieszaniny jednolitej chemicznie jest powietrze.

Innym przykładem mieszaniny jest woda zmieszana z piaskiem. Piasek nie rozpuści się w wodzie, ani nie połączy się z nią chemicznie. Po dokładnym wymieszaniu piasku z wodą powstaje mieszanina niejednorodna fizycznie oraz niejednorodna i niejednolita chemicznie. Tego rodzaju mieszaniny po pewnym czasie ulegają sedymentacji, rozdzielając się samorzutnie.

Substancje w mieszaninach nie są połączone ze sobą wiązaniami chemicznymi i z tego powodu zachowują swoje pierwotne charakterystyczne właściwości. Mieszaninę można najczęściej rozdzielić na składniki za pomocą prostych metod fizycznych, między innymi przez odsączenie, oddestylowanie, a niektóre za pomocą sił pola magnetycznego.

Do najczęściej stosowanych metod rozdzielania mieszanin niejednorodnych należą dekantowanie oraz sączenie, natomiast do rozdzielania mieszanin jednorodnych fizycznie stosuje się między innymi takie metody jak: destylację, wymrażanie, wytrącanie, krystalizację, ekstrakcję, adsorpcję.

Związkiem chemicznym nazywamy substancję złożoną z dwóch lub większej liczby różnych pierwiastków chemicznych, powiązanych ze sobą w charakterystyczny i uporządkowany sposób. Główną cechą charakteryzującą każdy związek chemiczny jest stałość jego jakościowego i ilościowego składu pierwiastkowego niezależnie od pochodzenia, czy sposobu otrzymywania danego związku. Według prawa stałości składu stosunek masowy pierwiastków w każdym związku chemicznym jest zawsze stały, charakterystyczny dla danego związku i nie zależy od sposobu powstawania tego związku. W procesie tworzenia się związków chemicznych pierwiastki łączą się między sobą zawsze w ściśle określonych stosunkach masowych.

W tabeli 1 przedstawiono różnice właściwości mieszaniny i związku chemicznego.

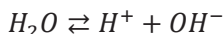
**Tabela 1.**

Porównanie właściwości mieszaniny i związku chemicznego

<b>Mieszanina</b>	<b>Związek chemiczny</b>
1. Substancje składowe zachowują swe właściwości pierwotne.	1. Substancje składowe tracą swe właściwości pierwotne na skutek powstawania nowej substancji wykazującej nowe właściwości.
2. Substancje mogą być rozdzielone za pomocą metod fizycznych.	2. Składników wyjściowych nie można rozdzielić metodami fizycznymi.
3. Składniki mogą być mieszane w różnych stosunkach masowych.	3. Pierwiastki połączone są ze sobą w ściśle określonym stosunku masowym.

### 8.1.2. Iloczyn jonowy wody

Czysta woda rozpada się częściowo na jony w myśl równania:



Dla uproszczenia pomija się powstawanie jonów hydroniowych. Stopień dysocjacji wody jest bardzo mały. Stała dysocjacji wody w temperaturze nieco wyższej niż 295 K ma wartość określaną równaniem:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (1)$$

w którym  $[H^+]$  i  $[OH^-]$  są równymi sobie stężeniami jonów  $H^+$  i  $OH^-$  (w molach na  $1 \text{ dm}^3$ ), a  $[H_2O]$  jest stężeniem wody, czyli liczbą moli wody (cząsteczek niezdisocjowanych w  $1 \text{ dm}^3$ ). Wskutek bardzo słabej dysocjacji można przyjąć, że stężenie niezdisocjowanych cząstek wody jest równe ogólnej liczbie moli w  $1 \text{ dm}^3$ , tj. 1000:18 = 55,56. Zatem:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (2)$$

stąd:

$$[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6 \quad (3)$$

Iloczyn stężeń jonów  $[H^+]$  i  $[OH^-]$  nazywa się iloczynem jonowym wody i oznacza się zwykle symbolem  $K_w$ .

### 8.1.3. Wykładnik stężenia jonów wodorowych

W czystej wodzie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych są sobie równe i w temperaturze pokojowej wynoszą  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ . Natomiast w roztworach wodnych soli, kwasów i zasad stężenia obu jonów są na ogół różne, ale jest zachowana stałość iloczynu jonowego wody  $[H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ .

Z tego równania wynika, iż:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} [\text{mol/dm}^3] \quad (4)$$

Jeżeli w roztworze o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$   $HCl$  stężenie jonów wodorowych  $[H^+] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , to stężenie jonów wodorotlenowych wyniesie:  $[OH^-] = 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$ .

W roztworze obojętnym stężenie jonów wodorowych  $[H^+]$  wynosi  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ . W roztworze kwaśnym  $[H^+]$  jest większe (np.  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  lub

$10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ), natomiast w środowisku zasadowym mniejsze (np.  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  lub  $10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ ).

Stężenie jonów wodorowych dogodniej jest wyrażać jako pH i nazywa się go wykładnikiem jonów wodorowych lub wykładnikiem ze stężenia jonów wodorowych. Wykładnik jonów wodorowych jest równy ujemnemu logarytmowi dziesiętnemu ze stężenia jonów wodorowych:

$$pH = -\log[H^+] \quad (5)$$

Z definicji pH wynika, iż im wyższe stężenie jonu wodorowego  $[H^+]$ , tym niższą wartość ma pH i odwrotnie. Duża wartość pH ( $> 7$ ) oznacza, że roztwór ma odczyn zasadowy. Natomiast mała wartość pH ( $< 7$ ), odnosi się do roztworów o odczynie kwaśnym.

Jeżeli oznaczy się  $-\log[OH^-]$  przez pOH, to logarytmując równanie  $[H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$  otrzymamy poniższą zależność:

$$pH + pOH = 14 \quad (6)$$

Wyrażenie pOH nazywa się wykładnikiem stężenia jonów wodorotlenowych. Suma ujemnych logarytmów stężenia jonów wodorowych i jonów wodorotlenowych (suma pH + pOH) w roztworach wodnych wynosi 14. Na przykład jeżeli wykładnik stężenia jonów wodorowych roztworu pH = 5, to wykładnik stężenia jonów wodorotlenowych pOH = 14 – pH = 9. Wówczas stężenie jonów  $[OH^-] = 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ .

Roztwór obojętny, jest to roztwór gdzie  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , stąd pH = pOH = 7. W roztworach kwaśnych  $[H^+] > 10^{-7}$ , stąd pH  $< 7$ . Z kolei w roztworach zasadowych  $[H^+] < 10^{-7}$  i dlatego pH  $> 7$ , pOH  $< 7$ .

#### 8.1.4. Oznaczanie pH roztworów

Do najważniejszych i najczęściej stosowanych metod pomiarów pH należą metoda elektrometryczna oraz wskaźnikowa. W elektrometrycznym pomiarze pH wykorzystuje się zależność między potencjałem odpowiednich elektrod a stężeniem kationów wodorowych w roztworze. Pomiar jest szybki, łatwy do wykonania i dokładny.

Z kolei metoda wskaźnikowa pomiaru pH jest prostsza, ze względu na aparaturę, ale mniej dokładna niż metoda elektrometryczna. Do pomiarów pH wykorzystuje się w tym przypadku zmiany barwy wskaźników kwasowo-zasadowych. W celu zmierzenia pH za pomocą papierka uniwersalnego, wystarczy zanurzyć go w badanym roztworze, a po wyjęciu odczekać 30 sekund i porównać jego zabarwienie ze zbliżoną barwą na skali barw.



### 8.1.5. Mieszankiny buforowe

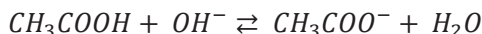
Bufory są to roztwory złożone ze słabych kwasów lub słabych zasad i ich soli. Na przykład:

bufor octanowy:  $CH_3COOH$  słaby kwas  
 $CH_3COONa$  sól słabego kwasu  
bufor amonowy:  $NH_4OH$  słaba zasada  
 $NH_4Cl$  sól tej zasady

Charakterystyczną cechą mieszanin buforowych jest ich zdolność przeciwdziałania zmianom pH, zarówno w czasie ich rozcieńczania, jak i podczas dodawania do nich niewielkich ilości mocnego kwasu lub zasady. Działanie buforu przedstawiono na przykładzie buforu octanowego.

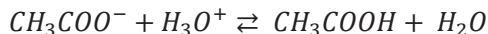
Octan sodu występuje w buforze octanowym w postaci kationów  $Na^+$  i anionów octanowych  $CH_3COO^-$ . Natomiast kwas octowy  $CH_3COOH$ , jako słaby kwas występuje w buforze octanowym praktycznie w postaci cząsteczek niezdysojowanych. Cząsteczki kwasu octowego  $CH_3COOH$ , zgodnie z protonową teorią kwasów i zasad są w wodzie donorami protonów, natomiast jony octanowe  $CH_3COO^-$  akceptorami protonów.

Protonodawca  $CH_3COOH$  chroni roztwór przed zmianą pH podczas dodawania do niego zasady. Dodawana do buforu zasada jest zobojętniana przez protonodawcę zgodnie z poniższą reakcją:



w procesie tym powstają jony  $CH_3COO^-$ , które są już obecne w buforze octanowym i pH roztworu praktycznie nie ulega zmianie.

Protonobiorca  $CH_3COO^-$  chroni roztwór przed zmianą pH podczas dodawania do niego niewielkiej ilości mocnego kwasu:



W reakcji powstaje bardzo słaby kwas octowy  $CH_3COOH$  i pH buforu praktycznie nie ulega zmianie. W ten sposób układ jest buforowany obustronnie, czyli jest chroniony przed zmianą pH, zarówno podczas dodawania do niego zasady, jak i kwasu.

Każdy bufor charakteryzuje się pojemnością buforową. Pojęcie to oznacza ilość moli jonów mocnego kwasu lub mocnej zasady, jaką należy dodać do 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforowego, aby zmienić jego pH o jednostkę.

### 8.1.6. Wyznaczanie wpływu stężenia na pH roztworów kwasów i zasad

**Odczynniki i sprzęt:** 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, kolba miarowa 50 cm<sup>3</sup> – 8 szt., pipeta 5 cm<sup>3</sup> – 2 szt., cylinder miarowy – 50 cm<sup>3</sup>, uniwersalne papierki wskaźnikowe, pH-metr.

**Sposób wykonania:** Za pomocą papierka wskaźnikowego uniwersalnego i pH-metru zbadać pH roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Następnie z tego roztworu pobrać pipetą dokładnie 5 cm<sup>3</sup> i przenieść do kolby miarowej o objętości 50 cm<sup>3</sup>. Kolbę należy dopełnić wodą destylowaną do kreski. W ten sposób otrzyma się roztwór o stężeniu dziesięciokrotnie mniejszym. W podobny sposób rozcieńczyć roztwór wyjściowy, otrzymując stężenie 100, a następnie 1000 razy mniejsze od stężenia początkowego i za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego i pH-metru mierzyć pH.

Analogicznie zmierzyć pH roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, a następnie roztwór rozcieńczać otrzymując odpowiednio stężenia: 0,01; 0,001; 0,0001 mol/dm<sup>3</sup>. Następnie za pomocą uniwersalnych papierków wskaźnikowych i pH-metru zmierzyć pH otrzymanych roztworów.

Wyniki zestawić w tabelce:

Rodzaj roztworu	Stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]	pH	
		Papierek wskaźnikowy	pH-metr
HCl	0,1		
	0,01		
	0,001		
	0,0001		
NaOH	0,1		
	0,01		
	0,001		
	0,0001		

Następnie sporządzić wykres zależności stężenia do pH dla roztworu HCl i NaOH.

### 8.1.7. Wykonanie identyfikacji roztworów związków nieorganicznych

**Odczynniki i sprzęt:** statyw z probówkami z badanymi roztworami, papierki uniwersalne.

Tabela 2.

Charakterystyczne produkty reakcji (osad, gaz) powstające w wyniku zmieszania odpowiednich roztworów

	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	NaCl	BaCl <sub>2</sub>	KJ	AgNO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
HCl	–							AgCl(b)		CO <sub>2</sub> ↑
HNO <sub>3</sub>		–								CO <sub>2</sub> ↑
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			–			BaSO <sub>4</sub> (b)		Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>*</sup> (b)	Al(OH) <sub>3</sub> (b)	CO <sub>2</sub> ↑
AlCl <sub>3</sub>				–				AgCl(b)		
NaCl					–			AgCl(b)		
BaCl <sub>2</sub>			BaSO <sub>4</sub> (b)			–		AgCl(b)		BaCO <sub>3</sub> (b)
KJ							–	AgI(ż)		
AgNO <sub>3</sub>	AgCl(b)		Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>*</sup> (b)	AgCl(b)	AgCl(b)	AgCl(b)	AgI(ż)	–	Ag <sub>2</sub> O(cz)	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (b)
NaOH				Al(OH) <sub>3</sub> (b)					–	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> ↑			BaCO <sub>3</sub> (b)		Ag <sub>2</sub> O(cz)		–
Próbka 1 pH:										
Próbka 2 pH:										

\* – wytrąca się ze stężonych roztworów

b – biały osad

cz – czarny osad

ż – żółty osad

↑ – wydziela się gaz





Podsumowując, można zaobserwować, iż wynikiem hydrolizy jest naruszenie równowagi dysocjacji wody w następstwie powstania związków słabo zdysocjowanych. Jeżeli takie związki nie mogą powstać, tj. jeżeli i kwas i zasada tworzące sól są mocne, to hydroliza nie zachodzi. Odwrotnie, im są one słabsze, tym silniej zostanie naruszona równowaga między cząsteczkami wody oraz jonami i tym większy będzie stopień hydrolizy soli. Wnioski z powyższych rozważań zebrano w tabeli 1.

**Tabela 1.**

Hydroliza soli

Tworzące sól		Hydroliza	Odczyn roztworu
zasada	kwas		
mocna	słaby	zachodzi	alkaliczny ( $pH > 7$ )
słaba	mocny	zachodzi	kwaśny ( $pH < 7$ )
słaba	słaby	zachodzi w dużym stopniu	bliski obojętnego ( $pH \approx 7$ )
mocno	mocny	nie zachodzi	obojętny ( $pH = 7$ )

### 8.2.2. Obliczanie stopnia hydrolizy

Pod pojęciem stopień hydrolizy rozumie się liczbę określającą, jaka część całej ilości soli jest zhydrolizowana, tj. przekształcona pod wpływem  $H_2O$  w odpowiedni kwas lub zasadę (bądź sole kwaśne lub zasadowe). Stopień hydrolizy łatwo obliczyć wychodząc z równania stałej dysocjacji odpowiedniego słabego kwasu lub zasady i iloczynu jonowego wody.

Poniżej przedstawiono obliczenia stopnia hydrolizy na przykładzie  $KCN$ :



Najpierw przedstawiono pełne równanie stałej równowagi tej reakcji:

$$\frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-] \cdot [H_2O]} = K \quad (1)$$

Ponieważ woda jako rozpuszczalnik w roztworach rozcieńczonych znajduje się w ogromnym nadmiarze, jej stężenie praktycznie nie zmienia się po dowolnym naruszeniu równowagi hydrolizy. Dlatego wielkość  $[H_2O]$  można uważać za stałą i przenieść na prawą stronę równania:

$$\frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = K \cdot [H_2O] = K_{hydr} \quad (2)$$

Iloczyn stałych  $K \cdot [H_2O]$  jest także wielkością stałą, którą nazywa się stałą hydrolizy i oznaczamy ją symbolem  $K_{hydr}$ . Liczbową wartość  $K_{hydr}$  łatwo obliczyć z wielkości  $K_{H_2O}$  i  $K_{HCN}$ . Z równania iloczynu jonowego wody:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \text{ otrzymujemy } [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (3)$$

Po podstawieniu tego wyrażenia do równania (2) otrzymamy:

$$\frac{K_{H_2O} \cdot [HCN]}{[H^+] \cdot [CN^-]} = K_{hydr} \quad \text{lub} \quad \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = K_{hydr} \quad (4)$$

W ten sposób

$$\frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{kwas}} \quad (5)$$

gdzie:

$K_{kwas}$  – stała dysocjacji słabego kwasu, powstającego podczas hydrolizy.

Równanie (5) pozwala obliczyć stopień hydrolizy soli. Można przyjąć, że stężenie soli równe jest  $c$  moli/dm<sup>3</sup>; jeżeli stopień hydrolizy wynosi  $h$ , to zhydrolizowało  $c \cdot h$  moli soli oraz wytworzyło się  $c \cdot h$  moli  $HCN$  i  $c \cdot h$  gramojonów  $OH^-$ . Dlatego można zapisać:

$$\frac{c^2 \cdot h^2}{c - c \cdot h} = \frac{K_{H_2O}}{K_{kwas}} \quad \text{skąd} \quad \frac{c \cdot h^2}{1 - h} = \frac{K_{H_2O}}{K_{kwas}} \quad (6)$$

Ponieważ  $h$  jest zwykle małe w porównaniu z jednością, można przyjąć, że:

$$c \cdot h^2 \approx \frac{K_{H_2O}}{K_{kwas}} \quad \text{i} \quad h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_{kwas}}} \quad (7)$$

Z otrzymanego równania wynika, iż stopień hydrolizy jest tym większy:

- im większe jest  $K_{H_2O}$ , tj. im wyższa jest temperatura,
- im mniejsze jest  $K_{kwas}$ , tj. im słabszy jest kwas, którego sól podlega hydrolizie,
- im mniejsze jest  $c$ , tj. im bardziej rozcieńczony jest roztwór.

W analogiczny sposób łatwo wyprowadzić wzór do obliczenia stopnia hydrolizy soli mocnych kwasów i słabych zasad. W przypadku  $NH_4Cl$  można uzyskać:

$$K_{hydr} = \frac{[H^+] \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{zas.}} \quad (8)$$

a stąd

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_{zas.}}} \quad (9)$$

W ten sposób wszystkie wyżej wymienione zależności mogą być zastosowane do tego przypadku, z tą różnicą, że zamiast  $K_{kwas}$  w mianowniku znajduje się  $K_{zas}$ .

Natomiast stopień hydrolizy dla soli słabego kwasu i słabej zasady ( $CH_3COONH_4$ ):



można obliczyć następująco:

$$K_{hydr} = \frac{[NH_4OH] \cdot [CH_3COOH]}{[NH_4^+] \cdot [CH_3COO^-]} \quad (10)$$

a ponadto z równań stałych dysocjacji  $CH_3COOH$  i  $NH_4OH$  mamy:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_{kwas}} \quad \text{i} \quad [NH_4OH] = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{K_{zas}} \quad (11)$$

Po podstawieniu tych wielkości do równania (10) i zamianie  $[H^+] \cdot [OH^-]$  przez  $K_{H_2O}$  otrzymamy:

$$K_{hydr} = \frac{K_{H_2O}}{K_{kwas} \cdot K_{zas}} \quad (12)$$

Oznaczając ogólne stężenie soli przez  $c$ , a stopień hydrolizy przez  $h$ , wtedy liczba moli soli, która ulega hydrolizie będzie równa  $c \cdot h$ . Ponieważ z każdej cząsteczki soli wskutek hydrolizy powstanie po jednej cząsteczce  $CH_3COOH$  i  $NH_4OH$ , otrzymamy:  $[CH_3COOH] = [NH_4OH] = c \cdot h$  moli/dm<sup>3</sup>.

Stężenie niezhydrolizowanych soli wynosi  $c - c \cdot h = c(1 - h)$  moli/dm<sup>3</sup>. Zakładając całkowitą dysocjację soli, można napisać:

$$[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = c(1 - h) \text{ gramojonów/dm}^3 \quad (13)$$

Po podstawieniu znalezionych wartości stężeń do równania (11) oraz stosując równanie (12) otrzymamy:

$$\frac{c \cdot h \cdot c \cdot h}{c(1-h) \cdot c(1-h)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{zas} \cdot K_{kwas}} \quad (14)$$

lub

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{zas} \cdot K_{kwas}} \quad (15)$$

Wyciągając z obu stron tego równania pierwiastek kwadratowy otrzymamy:



$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{kwas} \cdot K_{zas.}}} \quad (16)$$

Ponieważ w wyrażeniu na stałą hydrolizy w danym przypadku (równanie 12) mianownik jest iloczynem dwóch małych wielkości, wielkości stałych hydrolizy są duże. Znaczący to, że hydroliza w tym przypadku dochodzi szczególnie daleko, o czym można się przekonać, stosując odpowiednie obliczenia (równanie 16).

### 8.2.3. Hydroliza wybranych soli

**Odczynniki i sprzęt:**  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $K_2CO_3$ , papierek uniwersalny, zlewka 100 cm<sup>3</sup> – 5 szt., cylinder miarowy, naczynko wagowe.

**Wykonanie ćwiczenia:** W zlewkach przygotować roztwory powyższych soli przez rozpuszczenie 1g soli w 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po odsączeniu ewentualnych osadów zbadać pH roztworu za pomocą papierka uniwersalnego. Wyniki umieścić w poniższej tabeli.

Roztwór soli	pH	Równania reakcji hydrolizy
$Na_2CO_3$		
$Na_2SO_4$		
$NaCl$		
$NH_4Cl$		
$K_2CO_3$		

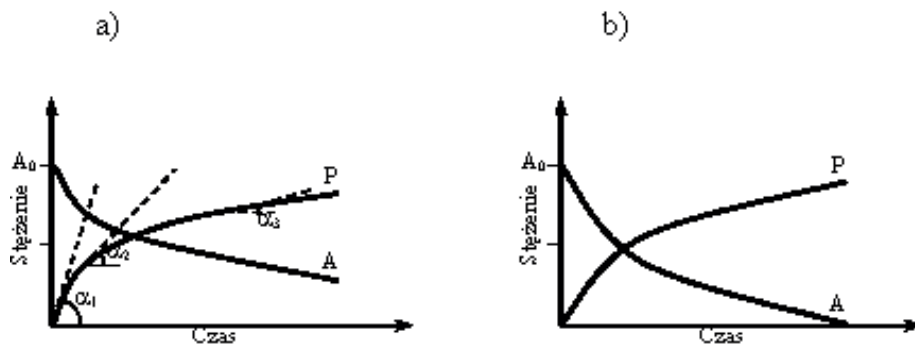
Które z wymienionych soli dysocjują na jony ulegające hydrolizie? Napisać równania odpowiednich reakcji hydrolizy.

## 8.3. SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH

### 8.3.1. Wprowadzenie

Szybkość reakcji zależy od liczby zderzeń reagujących ze sobą cząsteczek w jednostce czasu. Nie wszystkie zderzenia decydują o szybkości reakcji, lecz tylko zderzenia efektywne, prowadzące do wytworzenia produktu, czyli zderzenia cząstek obdarzonych odpowiednią energią. Cząsteczki uboższe w energię nie wchodzi w reakcję, odbijają się od siebie elastycznie.

Szybkość reakcji określa liczba cząsteczek (moli) substancji, które przereagowały w jednostce czasu lub liczba cząsteczek (moli) powstałego w jednostce czasu produktu. Im większe jest stężenie substratów, tym większa jest szybkość reakcji (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany stężenia substratu i produktu w miarę zachodzenia reakcji chemicznej:  
a) odwracalnej, b) nieodwracalnej, gdzie: A – substraty, P – produkty

Na rysunku 1 przedstawiono graficznie zmiany stężeń substratu i produktu w czasie dla reakcji odwracalnej i nieodwracalnej. Jest to obraz prostej reakcji, w której cząsteczki substratu A są przekształcane w cząsteczki produktu P. Miarą szybkości reakcji w danej chwili jest tangens kąta nachylenia stycznej do krzywej  $[A] = f(t)$  lub  $[P] = f(t)$ . Jak widać na rysunku 1, w miarę postępu reakcji  $\text{tg}\alpha$  maleje, aby w stanie równowagi przyjąć wartość zero. Spadek szybkości reakcji w czasie przebiega w parze z równoczesnym spadkiem stężenia substratu w czasie.

Szybkość rzeczywistą reakcji jednocząsteczkowej wyrażonej ogólnym równaniem  $A = B + C + \dots$ , opisują równania:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \text{ lub } v = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (1)$$

gdzie:  $c_A, c_B, c_C$  – stężenia molowe substancji A, B, C...,  $t$  – czas,  $dc_A/dt$  – ubytek stężenia substratów w jednostce czasu,  $dc_B/dt, dc_C/dt$  – przyrosty stężenia produktów w jednostce czasu,  $k$  – stała szybkości.

Zatem szybkość reakcji chemicznej to stosunek ubytku stężenia substratów lub przyrostu stężenia produktów do czasu, w którym ta zmiana stężenia zachodzi.

Stała szybkości reakcji zależy od charakteru reagujących substancji i od temperatury. Wartość liczbowa stałej szybkości danej reakcji w stałej temperaturze może ulec zwiększeniu bądź zmniejszeniu pod wpływem katalizatora. Gdy stężenia molowe substratów są równe jedności, wówczas szybkość reakcji jest liczbowo równa stałej szybkości reakcji ( $v = k$ ). Natomiast gdy stężenie substancji  $c_1$  zmniejsza się do  $c_2$  w odstępie czasu ( $t_2 - t_1$ ), wówczas szybkość reakcji można wyrazić wzorem:

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

Wyrażenie przedstawione powyżej określa się jako średnia szybkość reakcji.

Po przeprowadzeniu różnych operacji matematycznych, poprzez całkowanie oraz logarytmowanie, wyrażenie 1 prowadzi do wyrażenia opisującego stałą szybkości reakcji:

$$-\ln \frac{c_2}{c_1} = \ln \frac{c_1}{c_2} = kt$$

$$\log \frac{c_1}{c_2} = \frac{k}{2,303} \cdot t$$

oraz ostatecznie:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

Zależność między stałą szybkości reakcji i okresem połowicznej przemiany jest prosta. Jeżeli przyjmie się, że  $c_1 = 1$  a  $c_2 = 0,5$ , to wtedy równanie 3 przyjmuje postać:

$$k = \frac{2,303}{t_{1/2}} \cdot \log \frac{1}{0,5} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

stąd

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (4)$$

Okres połowicznej przemiany ( $t_{1/2}$ ) jest to czas, po upływie którego przereagowuje połowa początkowej ilości substratu.

Gdy reakcja zachodzi według równania ogólnego  $mA + nB \rightarrow pC + qD$  i jej szybkość określa ogólne równanie empiryczne  $v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n$ , to rzędem (rzędowością) reakcji jest suma wykładników potęgowych w tym równaniu.

Zależność szybkości reakcji od rzędowości możemy wyrazić następująco:

1) reakcja pierwszego rzędu:  $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ , szybkość reakcji wynosi:

$$v = k \cdot [A] \quad (5)$$

2) reakcja drugiego rzędu:  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ , szybkość reakcji wynosi:

$$v = k \cdot [A]^2 \text{ albo } v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (6)$$

3) reakcja trzeciego rzędu:  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ , szybkość reakcji wynosi:

$$v = k \cdot [A]^3 \text{ lub } v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \text{ albo } v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C] \quad (7)$$

W przypadku, gdy moment zajścia reakcji chemicznej możemy określić wizualnie, na przykład w wyniku zmętnienia roztworu, szybkość reakcji oznaczamy jako odwrotność czasu, od zmieszania roztworów do powstawania zmętnienia.

### 8.3.2. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych

Temperatura wywiera duży wpływ na szybkość reakcji chemicznych. W większości reakcji szybkość reakcji rośnie 2–4-krotnie wraz ze wzrostem temperatury o 10 K. Zwiększenie szybkości reakcji wraz ze wzrostem temperatury wywołuje wzrost stałej szybkości reakcji. Jeżeli w temperaturze T stałą szybkości reakcji oznaczy się przez  $k_T$ , a w temperaturze T+10 przez  $k_{T+10}$  to:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \quad (8)$$

Współczynnik  $\gamma$  nazywa się temperaturowym współczynnikiem szybkości reakcji. Oznaczając stałą szybkości reakcji w temperaturze  $T_1$  przez  $k_{T_1}$ , a w temperaturze  $T_2$  przez  $k_{T_2}$  otrzymujemy następujące zależności:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (9)$$

lub po zlogarytmowaniu:

$$\log \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{T_2-T_1}{10} \log \gamma \quad (10)$$

Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury przedstawia ogólne równanie Arrheniusa:

$$\log k = A - \frac{B}{T} \quad (11)$$

gdzie: A, B – stałe charakterystyczne dla danej reakcji.

Natomiast logarytmiczne równanie Arrheniusa przyjmuje postać:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (12)$$

gdzie:

E – energia aktywacji niezbędna do przereagowania substratów,

R – stała gazowa,

T – temperatura [K].

### 8.3.3. Wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznych

Katalizator jest to substancja, której dodanie do mieszaniny reakcyjnej zmienia szybkość reakcji. Katalizator zwiększa szybkość reakcji poprzez zmniejszenie energii aktywacji. Dzięki temu można zwiększyć szybkość reakcji bez konieczności podwyższania temperatury.

Oprócz katalizatorów dodatnich – przyspieszających reakcje, stosuje się również katalizatory opóźniające reakcje – inhibitory. Mają one zastosowanie między innymi w ochronie przed korozją. Powodują one spowolnienie reakcji prowadzących do korozji.

### 8.3.4. Stan równowagi chemicznej

Stan równowagi chemicznej wytwarza się w układach zamkniętych i jednolitych. Teoretycznie wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne, co w równaniu chemicznym oznacza się strzałkami skierowanymi w przeciwnie strony:



Szybkość powstawania produktów jest proporcjonalna do stężenia substratów, jak przedstawiono poniżej:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad (14)$$

Reakcja ta nie przebiega do końca, ponieważ w miarę nagromadzenia się produktów reakcji C i D, zaczyna coraz szybciej przebiegać reakcja odwrotna z odtwarzaniem substratów A i B:

$$v_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D \quad (15)$$

Po pewnym czasie szybkość reakcji powstawania produktów osiąga wartość szybkości odtwarzania substratów i ustala się stan równowagi chemicznej:

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_C \cdot C_D \quad (16)$$

Po przekształceniu otrzymuje się:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_A \cdot C_B}{C_C \cdot C_D} = K \quad (17)$$

gdzie:

K – stała równowagi chemicznej

### 8.3.5. Wyznaczanie szybkości reakcji rozkładu tiosiarczanu sodu

**Odczynniki i sprzęt:** 0,1M  $Na_2S_2O_3$ ; 0,1M  $H_2SO_4$ ; pipeta wielomiarowa 10 ml – 3 szt, probówki – 10 szt.

**Wykonanie ćwiczenia:**

Do 5 ponumerowanych probówek odmierzyć za pomocą pipety odpowiednie ilości roztworu  $Na_2S_2O_3$  i wody, według tabeli 1. Do następnych 5 probówek odmierzyć po 6 ml 0,1M r-ru kwasu siarkowego. Do pierwszej probówki wlać zawartość pierwszej probówki z kwasem, szybko zamieszać i zmierzyć czas od momentu zmieszania roztworów do pojawienia się pierwszego zmętnienia. Te same czynności powtórzyć z kolejnymi probówkami.

Szybkość reakcji obliczyć, jako wielkość odwrotnie proporcjonalną do znalezionej czasu reakcji.

Tabela 1.

Nr probówki	Objętość roztworu $Na_2S_2O_3$ , ml	Objętość wody, ml	Stężenie względne	Stężenie molowe $c$ , mol/dm <sup>3</sup>	Czas $t$ [s]	Szybkość reakcji $v = 1/t$
1	6	0	1			
2	4	2	2/3			
3	5	3	5/8			
4	2	4	1/3			
5	1	6	1/7			

Na podstawie powyższej tabeli sporządzić wykres  $v = f(c)$ . Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników.

## 8.4. ALKACYMETRIA

### 8.4.1. Wprowadzenie

Analiza miareczkowa (objętościowa) jest jedną z metod analizy ilościowej pozwalającą na ilościowe oznaczenie składników badanej substancji (np. w wodzie, ściekach czy też odpadach stałych). Polega ona na mierzeniu objętości, za pomocą biurety, odczynnika o znanym stężeniu (titrantu), reagującego stechiometrycznie z oznaczonym składnikiem. Przebiegająca reakcja powinna spełniać następujące warunki:

- przebieg reakcji musi być szybki i stechiometryczny,
- produkt reakcji musi być trwały w warunkach miareczkowania,

- titrant nie może wchodzić w reakcje z innymi substancjami obecnymi w roztworze,
- musi być możliwe określenie punktu końcowego miareczkowania (PK), który powinien być zgodny z punktem równoważnikowym badanej reakcji (PR).

Punkt równoważnikowy miareczkowania (PR) jest to moment, w którym miareczkowanie zostało zakończone, a titrant przereagował ilościowo z substancją oznaczoną. PR określa się wizualnie, korzystając z barwnych wskaźników albo metodami instrumentalnymi. Wizualne określenie PR polega na dodawaniu do roztworu miareczkowanego odpowiednich odczynników zwanych wskaźnikami, które zmieniają barwę w PK miareczkowania (tab. 1).

**Tabela 1.**

Charakterystyka wybranych wskaźników kwasowo-zasadowych

Wskaźnik	I barwa krańcowa	Barwa przejściowa – zakres zmian barwy	II barwa krańcowa
<b>Oranż metylowy</b>	<i>różowa</i> $pH < 3,1$	<i>pomarańczowa</i> $pH = 3,1 - 4,4$	<i>żółta</i> $pH > 4,4$
<b>Czerwień metylowa</b>	<i>czerwona</i> $pH < 4,2$	<i>pomarańczowa</i> $pH = 4,2 - 6,2$	<i>żółta</i> $pH > 6,2$
<b>Lakmus</b>	<i>czerwona</i> $pH < 5,0$	<i>fioletowa</i> $pH = 5,0 - 8,0$	<i>niebieska</i> $pH > 8,0$
<b>Błękit bromotymolowy</b>	<i>żółta</i> $pH < 6,0$	<i>zielona</i> $pH = 6,0 - 7,6$	<i>niebieska</i> $pH > 7,6$
<b>Czerwień krezolowa</b>	<i>żółta</i> $pH < 7,4$	<i>pomarańczowa</i> $pH = 7,4 - 8,4$	<i>fioletowa</i> $pH > 8,4$
<b>Fenoloftaleina</b>	<i>bezbarwna</i> $pH < 8,2$	<i>różowa</i> $pH = 8,2 - 10,0$	<i>czerwona</i> $pH > 10,0$

Barwa wskaźnika może się zmieniać w PK miareczkowania (wskaźniki dwubarwne), może zabarwiać się roztwór pierwotnie bezbarwny, może też nastąpić zanik barwy pierwotnej (wskaźniki jednobarwne). Należy dokładać starań, by w wyborze wskaźnika PR było możliwe równe/blisko PK.

Postępowanie mające na celu ustalenie stężenia molowego składnika w titracie, czyli miana titrantu nazywa się mianowaniem roztworu. Przeprowadza się to najczęściej przez miareczkowanie odważek substancji wzorcowych rozpuszczonych w wodzie. Drugim sposobem mianowania roztworu jest miareczkowanie roztworów substancji wzorcowych, a nie odważek. Jest to sposób mniej dokładny od miareczkowania odważek, ale często stosowany.

Metody miareczkowe pozwalają w zależności od stężenia roztworu titrantu, oznaczać ilości substancji zwykle w zakresie 0,001 – 0,1 g. W porównaniu do metod grawimetrycznych (wagowych) metody miareczkowe są mniej dokładne.

Wynika to z faktu, że podczas ważenia na wadze analitycznej możliwy do popełnienia błąd jest niewielki w porównaniu z błędem, jaki zwykle popełnia się podczas pomiaru objętości cieczy za pomocą biurety, pipety itp. Dokładność metod miareczkowych zależy w dużym stopniu od dokładności nastawiania miana roztworu, którym miareczkujemy. Metody miareczkowe przewyższają natomiast metody wagowe szybkością wykonania, zwłaszcza wtedy gdy dysponuje się mianowanym roztworem do miareczkowania. Ma to duże znaczenie w przypadku, gdy analiza powinna zostać wykonana natychmiast.

#### 8.4.2. Klasyfikacja metod miareczkowej analizy objętościowej

Miareczkowe analizy opierają się w zasadzie na czterech typach reakcji chemicznych:

- reakcje kwas-zasada,
- reakcje kompleksowania,
- reakcje utleniania i redukcji,
- reakcje strąceniowe.

Z tego względu wyróżnia się cztery podstawowe metody miareczkowego oznaczania ilości substancji:

- ✓ alkacymetrię – opierającą się na reakcji kwasu z zasadą lub odwrotnie i obejmującą dwa działy:
  - alkalimetrię – miareczkowanie mianowanym roztworem zasady,
  - acydometrię – miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu,
- ✓ kompleksometrię – opierającą się na tworzeniu rozpuszczalnych połączeń związków kompleksowych o wysokich stałych twardości,
- ✓ redoksymetrię – opierającą się na reakcjach redoks (utlenienia i redukcji), obejmującą dwa działy:
  - oksydometrię – miareczkowanie roztworami utleniaczy,
  - reduktometrię – miareczkowanie roztworami reduktorów,
- ✓ precypitometrię (miareczkowanie strąceniowe) – opierającą się na reakcji wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów.

Cechą wspólną wszystkich wyżej wymienionych metod jest wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania za pomocą barwnych wskaźników.

Innym sposobem systematyzacji jest klasyfikacja wg sposobu prowadzenia miareczkowania. Mówimy wtedy o:

- miareczkowaniu bezpośrednim – polegającym na wykorzystaniu bezpośredniej reakcji pomiędzy titrantem a substancją oznaczoną, która powinna przebiegać szybko,



- miareczkowaniu pośrednim – polegającym na tym, że oznaczona substancja nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz pośrednio z inną substancją; miareczkowany jest produkt tej reakcji,
- miareczkowaniu odwrotnym – polegającym na tym, że do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu mianowanego w nadmiarze, a następnie nadmiar miareczkuje się odpowiednio dobranym titrantem.

W zależności do sposobu wyznaczania punktu końcowego metody miareczkowe można podzielić w następujący sposób:

- metody wizualne – przy wykorzystaniu wskaźników barwnych, detektorem jest wówczas oko ludzkie,
- metody instrumentalne – polegające na wyznaczaniu punktu końcowego miareczkowania za pomocą instrumentalnego obserwowania zmian parametrów fizykochemicznych układu reagującego (m.in. pH, przewodnictwo).

### 8.4.3. Analiza miareczkowa

Miareczkowanie polega na dodawaniu, do odmierzonej (za pomocą pipety) objętości roztworu badanego, porcjami z biurety mianowanego roztworu odczynnika (titrantu), aż do osiągnięcia PK miareczkowania. Za punkt końcowy miareczkowania przyjmuje się moment, w którym następuje określona zmiana w roztworze miareczkowanym. Może być ona obserwowana wizualnie, jeżeli stosuje się barwne wskaźniki lub barwne titrany, albo przez zmianę właściwości fizykochemicznych, jeżeli stosuje się metody instrumentalne.

Podstawowym przyrządem w analizie miareczkowej jest biureta. Biureta powinna być umocowana pionowo w uchwytach osadzonych na statywie lub w stacji miareczkowej. Poziom roztworu w biurecie ustawia się dokładnie na zerze, biorąc za podstawę w przypadku cieczy przezroczystych dolny menisk, przy czym oko patrzącego powinno znajdować się na tym samym poziomie co poziom cieczy. Natomiast w biuretach mających na tylnej ścianie niebieski pasek na białym tle (tzw. biurety Schellbacha) poziom roztworu odczytuje się w miejscu zetknięcia się dwu ostrzy paska, powstających z załamania światła we wklęsłym menisku cieczy. W przypadku cieczy nieprzezroczystych, np. manganianu (VII) potasu lub jodu, poziom cieczy w biurecie odczytuje się względem górnej krawędzi menisku.

Poprawne wykonanie miareczkowania wymaga przestrzegania pewnych ogólnych zaleceń, z których najważniejsze to:

- całość miareczkowania należy prowadzić przy jednorazowym napełnianiu biurety, ponieważ kilkakrotne napełnianie zmniejsza dokładność oznaczania,
- roztwór mianowany dodaje się z biurety najpierw dość szybko, a w miarę zbliżania się do PK miareczkowania coraz wolniej, w pobliżu PK – kroplami, pamiętając o ciągłym mieszaniu próbki,

- poziom roztworu w biurecie po zakończeniu miareczkowania należy odczytywać zawsze po upływie pewnego czasu, aby uwzględnić pewną ilość cieczy, która spływa ze ścianek biurety i wywiera wpływ na odczyt objętości titranta zużytej do miareczkowania,
- miareczkowanie należy wykonywać w miejscu dobrze oświetlonym, a naczynie z roztworem miareczkowanym na białym tle papieru lub płytki porcelanowej,
- w przypadku wskaźników dwubarwnych wskazane jest korzystanie z roztworu porównawczego, tzw. „świadka”, tj. roztworu o takim samym zabarwieniu, jaki powinien mieć roztwór analizowany po osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania,
- miareczkowanie badanego roztworu powtarza się aż do uzyskania wyników zgodnych, czyli różniących się od siebie nie więcej niż  $0,05\text{--}0,15\text{ cm}^3$ .

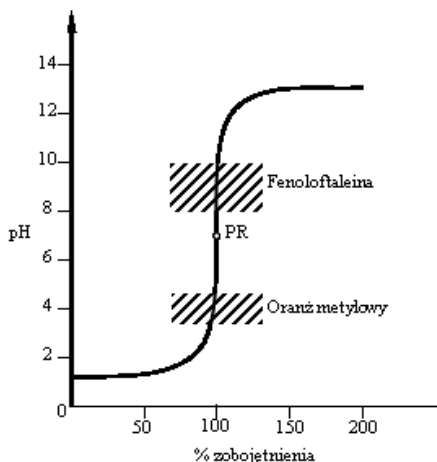
#### 8.4.4. Krzywe miareczkowania

W oznaczeniach alkacymetrycznych można przeprowadzać miareczkowanie:

- a) mocnego kwasu mocną zasadą,
- b) słabego kwasu mocną zasadą,
- c) słabej zasady mocnym kwasem,
- d) kwasów wieloprotonowych.

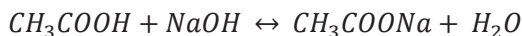
Poniżej zostaną omówione trzy pierwsze przypadki.

**Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą (rys. 1).** W tym przypadku kationy i aniony kwasu nie biorą udziału w reakcji i pozostają w roztworze niezmienione. Nie ulegają one hydrolizie i dlatego też w punkcie równoważnikowym roztwór ma odczyn obojętny.



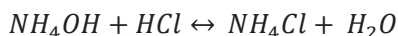
Rys. 1. Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą

**Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą** (rys. 2). Miareczkowanie to omówiono na przykładzie reakcji:

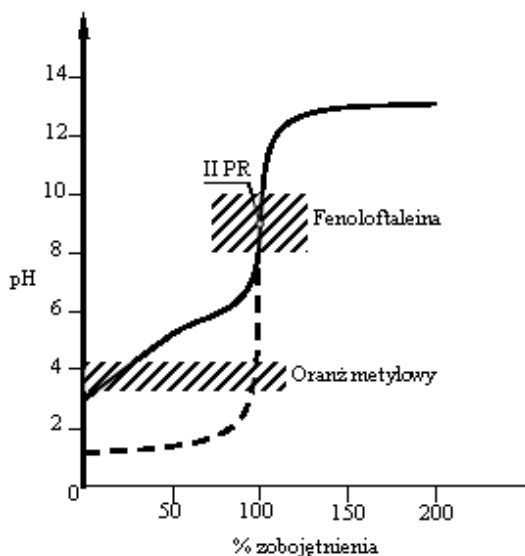


Odczyn roztworu w punkcie równoważnikowym jest zasadowy, ponieważ utworzony octan sodu ulega hydrolizie. Dobrymi wskaźnikami w miareczkowaniu słabego kwasu mocną zasadą są fenoloftaleina i błękit tymolowy, ponieważ zmieniają one barwę dokładnie w obrębie skoku miareczkowania. Skok miareczkowania oznacza gwałtowną zmianę w pobliżu punktu równoważnikowego spowodowaną dodaniem jednej kropli roztworu miareczkującego. Na rysunku 2 linią przerywaną przedstawiono dla porównania przebieg krzywej miareczkowania mocnego kwasu.

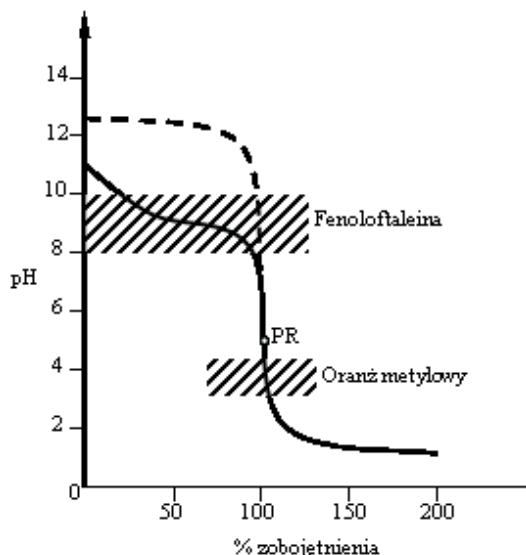
**Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem** (rys. 3). Miareczkowanie to omówiono na przykładzie reakcji:



W tym przypadku tworzący się chlorek amonu ulega hydrolizie i dlatego też punkt równoważnikowy znajduje się poniżej pH obojętnego ( $\text{pH} < 7$ ). Wskaźnikami zmieniającymi zabarwienie w granicach skoku miareczkowania są: czerwień metylowa oraz oranż metylowy. Na rysunku 3 linią przerywaną przedstawiono dla porównania przebieg krzywej miareczkowania mocnego kwasu.



Rys. 2. Krzywa miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą



Rys. 3. Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem

#### 8.4.5. Podstawy obliczeń w analizie miareczkowej

Jeżeli w czasie miareczkowania zużyto  $V$  cm<sup>3</sup> odczynnika miareczkującego o stężeniu molowym  $C_m$ , to iloczyn objętości roztworu i wartości liczbowej stężenia molowego jest równy liczbie milimoli  $N$  substancji zawartej w danej objętości:

$$V \cdot C_m = N \quad (1)$$

W przypadku stosowania stężeń molowych roztworów obliczenia należy przeprowadzać na podstawie równań reakcji chemicznych. Jeżeli w reakcji chemicznej reaguje  $a$  cząsteczek jednej substancji (titrant) z  $b$  cząsteczkami substancji drugiej (substancja oznaczana), to:

$$a : b = V_1 \cdot C_{m(1)} : V_2 \cdot C_{m(2)} \quad (2)$$

gdzie:

$V_1$  – objętość zużytego titrantu, cm<sup>3</sup>

$V_2$  – objętość substancji oznaczanej, cm<sup>3</sup>

$C_{m(1)}$  – stężenie molowe titrantu, milimol/cm<sup>3</sup>

$C_{m(2)}$  – stężenie molowe substancji oznaczanej, milimol/cm<sup>3</sup>

Zależność przedstawiona powyżej przyjmuje znacznie prostszą postać, gdy substancje w roztworach reagują w stosunkach równomolowych, to znaczy  $a = b$ , wówczas:

$$V_1 \cdot C_{m(1)} = V_2 \cdot C_{m(2)} \quad (3)$$

Zawartość oznaczonego składnika w analizowanej próbce oblicza się w następujący sposób: jeżeli objętość zużytego titrantu w czasie miareczkowania wynosi  $V_1 \text{ cm}^3$  i jego stężenie molowe  $C_{M(1)}$ , to iloczyn  $V_1 \cdot C_{M(1)}$ , równy liczbie milimoli substancji miareczkującej, odpowiada  $(b/a) \cdot V_1 \cdot C_{M(1)}$  milimolom substancji oznaczanej. Liczba milimoli substancji oznaczanej pomnożona przez masę milimolową (mg/mmol) tej substancji  $M_x$  wyraża masę  $m_x$  składnika w oznaczanej próbce:

$$m_x = \frac{b}{a} \cdot V_1 C_1 \cdot M_x \quad [mg] \quad (4)$$

Natomiast liczba moli substancji oznaczanej pomnożona przez masę molową tej substancji  $M_x$  (g/mol) daje masę składnika  $m_x$  w oznaczanej próbce:

$$m_x = \frac{b}{a} \cdot V_1 C_1 \cdot \frac{M_x}{1000} \quad [g] \quad (5)$$

gdzie:

$M_x$  – masa molowa danej substancji, g/mol

$V_1$  – objętość roztworu,  $\text{cm}^3$

$C_1$  – stężenie molowe,  $\text{mol/dm}^3$

**Przykład.** Masa molowa pewnej substancji wynosi 40 g/mol. Obliczyć masę substancji w badanej próbce, jeżeli na miareczkowanie zużyto  $47,5 \text{ cm}^3$  0,1205 molowego roztworu, przy założeniu, że obie substancje reagują równomolowo.

*Rozwiązanie:*

Ponieważ  $a = b$ , wzór (4) przyjmuje postać:

$$m_x = V_1 C_1 \cdot \frac{M_x}{1000}, \text{ zatem}$$

$$m_x = 47,5 \cdot 0,1205 \cdot 40 / 1000 = 0,229 \text{ g}$$

Odpowiedź: Masa substancji badanej w próbce wynosi 0,229 g.

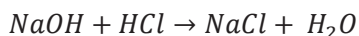
#### 8.4.6. Alkacymetryczne oznaczanie wodorotlenku sodu

**Odczynniki i sprzęt:** oranż metylowy, fenoloftaleina, roztwór  $\text{NaOH}$ , 0,2  $\text{mol/dm}^3$  kwas chlorowodorowy; biureta – 50  $\text{cm}^3$ , cylinder miarowy – 100  $\text{cm}^3$ , kolba miarowa – 100  $\text{cm}^3$ , erlenmajerka – 250  $\text{cm}^3$  – 3 szt.

**Sposób wykonania:** Badaną próbkę (roztwór  $NaOH$ ) rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$  i po wymieszaniu pobrać, do kolby stożkowej (erlenmajerka)  $25\text{ cm}^3$  roztworu. Roztwór ten rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości  $50\text{ cm}^3$ , dodać 2 krople oranżu metyloвого i miareczkować kwasem chlorowodorym o stężeniu  $0,2\text{ mol/dm}^3$  do pierwszej zmiany zabarwienia wskaźnika z żółtego na pomarańczowe. Próbę jeszcze raz powtórzyć.

Doświadczenie wykonać raz jeszcze według powyższego schematu, tylko zamiast oranżu metyloвого dodać 2 krople fenoloftaleiny.

Wodorotlenek sodowy z kwasem solnym reaguje zgodnie z równaniem:



Obliczyć ilość gramów  $NaOH$  w roztworze na podstawie równania 5:

$$m_x = \frac{b}{a} \cdot V_1 C_1 \cdot \frac{M_x}{1000} \quad [g]$$

## 8.5. ANALIZA KROPIOWA

### 8.5.1. Ogólna charakterystyka analizy kropkowej

Analiza kropkowa jest jedną z najmłodszych metod analizy jakościowej. Reakcje w analizie kropkowej wykonuje się z jedną kroplą roztworów substancji reagujących. Reakcje przeprowadzane są najczęściej na bibule filtracyjnej, na której powstaje barwna plama. Na podstawie jej barwy wnioskuje się o obecności albo nieobecności poszukiwanego jonu.

W przypadku gdy nie zna się odpowiedniej reakcji barwnej na dany jon, posługuje się reakcjami innych typów. Jednak wykonywane są one nie na bibule, ale na specjalnej płytce porcelanowej do analizy kropkowej, na szkiełku zegarkowym, w tyglu w parownicze.

Wykonanie reakcji na bibule pozwala osiągnąć szereg korzyści, a mianowicie: z jednej strony znacznie wzrasta czułość reakcji, z drugiej zaś strony istnieje wtedy możliwość wykrycia danego jonu w obecności innych jonów przeszkadzających, bez uciekania się do specjalnego ich oddzielania.

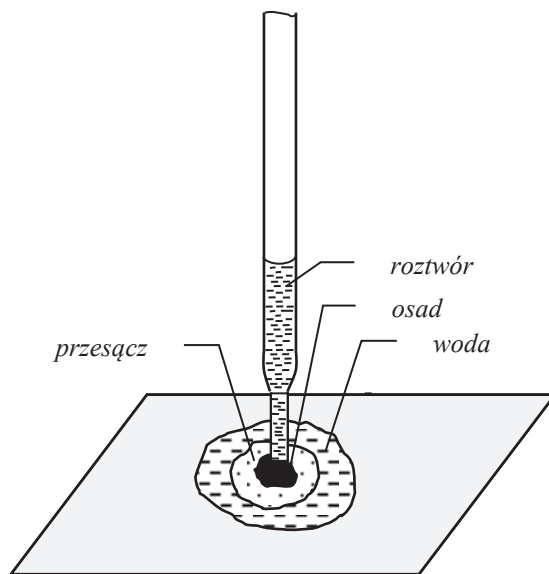
Jeżeli na przykład wykonujemy reakcję na jon  $Ni^{2+}$  z dwumetyloglioksymem na bibule, to jej czułość jest niemal 5 razy większa niż w przypadku wykonania tej reakcji na płytce porcelanowej albo w próbówce.

Przyczyną tego jest bardzo rozwinięta powierzchnia bibuły, która zawiera w sobie ogromną ilość drobnych kapilar, którymi przenoszone są umieszczone na niej roztwory i dlatego silnie absorbuje rozpuszczone substancje z roztworu. Nietrudno jest się przekonać o tym, wykonując następujące doświadczenie: na kawałku bibuły umieszcza się kroplę rozcieńczonego roztworu jakiegoś barwni-

ka organicznego (np. atramentu) i pozwala mu wsiąknąć w bibułę. Można wtedy zaobserwować, iż cały barwnik zostaje zatrzymany w środku powstałej wilgotnej plamy, której brzegi stanowi bezbarwna strefa wody. Wobec tak silnej adsorpcji rozpuszczonych substancji na bibule, stężenia w jakich będą one ze sobą reagować, są znacznie większe od stężeń w roztworach (rys. 1).

Zalety metody kroplowej uwidaczniają się jeszcze bardziej, jeżeli weźmie się pod uwagę przypadek, kiedy w celu wykrycia jakiegoś jonu należy oddzielić go od innych. Na przykład, jeżeli w roztworze, w którym wykrywa się  $Ni^{2+}$ , a obecne są jony  $Cu^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ . Jon  $Cu^{2+}$  daje różowobrunatne zabarwienie z dwumetyloglioksymem i ciemnoniebieskie z amoniakiem, jon  $Fe^{3+}$  – brunatne zabarwienie z amoniakiem. Zabarwienia te mogą przysłonić zabarwienie zespołu  $Ni^{2+}$  z dwumetyloglioksymem. Dlatego też przed wykrywaniem  $Ni^{2+}$  oddzielane są zawsze jony  $Cu^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ .

W analizie kroplowej oddzielenie to prowadzone jest równocześnie z samą reakcją. W tym celu na kawałku bibuły umieszcza się kroplę roztworu  $Na_2HPO_4$ . Następnie w środku powstałej wilgotnej plamy umieszcza się kroplę badanego roztworu. Rozchodząc się wzdłuż kapilar bibuły styka się on tam z  $Na_2HPO_4$ , wskutek czego wytrącają się wszystkie kationy tworzące nierozpuszczalne fosforany  $Cu^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ .



Rys. 1. Wykonanie reakcji kroplowej na bibule filtracyjnej

W analizie kroplowej można oddzielać przeszkadzające jony jednocześnie z wykonaniem samej reakcji, dlatego też większość jonów wykrywana jest bez-

pośrednio metodą wybiórczą. Jedynie w stosunkowo rzadkich przypadkach należy uciekać się do systematycznego toku analizy.

Tak więc głównymi zaletami analizy kroplowej są:

- mniejsze zużycie czasu i odczynników,
- specyficzność i często większa czułość reakcji,
- mała ilość substancji potrzebna do wykonania analizy.

Zaletą analizy kroplowej jest również to, że analizę wykonuje się bez użycia siarkowodoru i nie wymaga ona stosowania skomplikowanych przyborów laboratoryjnych.

W podziale jonów wg Tanajewa wyróżnia się dwie grupy kationów:

**I grupa:** jony potasu, sodu, amonu, magnezu, wapnia, baru, strontu, arsenu, cyny i antymonu, które nie wytrącają się pod wpływem nadmiaru  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

**II grupa:** jony glinu, chromu, żelaza, manganu, cynku, kobaltu, niklu, srebra, ołowiu, rtęci miedzi, bizmutu i kadmu, które  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wytrąca.

### 8.5.2. Technika przeprowadzania analizy kroplowej

Przystępując do wykonania analizy kroplowej należy pamiętać, że kolejność, w jakiej umieszczane są na bibule odczynniki, ma niekiedy zasadnicze znaczenie i nie można jej dowolnie zmieniać. Jeżeli odstąpi się od tej zasady, czułość reakcji zmniejszy się, a nawet mogą one nie dać żadnych wyników. Tak samo ściśle muszą być wypełniane wszystkie przepisy dotyczące techniki pracy, gdyż jedynie w tych warunkach wynik reakcji jest dostatecznie wyraźny i jednoznaczny.

Aby reakcja przebiegała prawidłowo, muszą być spełnione następujące warunki:

- 1) W analizie kroplowej stosuje się rurki szklane z jednym końcem wyciągniętym w kapilarę. Kapilarę tę zanurza się na głębokość 1–2 mm do badanego roztworu, wtedy ciecz podnosi się w niej do określonej wysokości, zależnej od średnicy rurki. Następnie dotyka się końcem kapilary paska bibuły filtracyjnej o szerokości około 1 cm i czeka się, aż na bibule pojawi się wilgotna plama o średnicy 2–3 mm. Wtedy szybko odsuwa się kapilarę.
- 2) Nigdy nie należy brać zbyt dużych kropeł, których bibuła nie wciągnie całkowicie. Ciecz wtedy będzie spływać strumyczkiem w bok, nie reagując z umieszczonym poprzednio na bibule roztworem. W rezultacie wynik reakcji jest niewyraźny. Dlatego też do kapilary nie należy nabierać więcej cieczy, niż mogą utrzymać siły kapilarne. Ciecz nie powinna kapać z kapilary na bibułę, ale powinna być z niej powoli wyssana po zetknięciu bibuły z końcem kapilary.
- 3) W celu uniknięcia zanieczyszczeń odczynników używanych do reakcji, należy przed ponownym włożeniem pipetki do naczynia dotknąć końcem kapilary suchej powierzchni bibuły. Wtedy kropla odczynnika zanieczyszczona



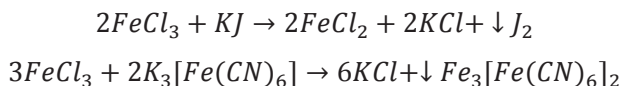
- badanym roztworem zostanie z pipetki usunięta. Jeżeli nie zachowuje się tej reguły, odczynniki szybko zanieczyszczają się i stają się niezdatne do użycia.
- 4) Bibuła do reakcji kroplowych powinna być miękka i stosunkowo gruba. W przypadku braku takiej bibuły można stosować zwykłą bibułę filtracyjną.

### 8.5.3. Wykrywanie jonów $Fe^{3+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cu^{2+}$

#### Wykrywanie jonu $Fe^{3+}$

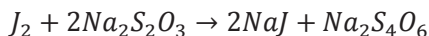
Do wykrycia jonu  $Fe^{3+}$  metodą kroplową stosuje się najczęściej reakcje z  $KJ$  i  $K_3[Fe(CN)_6]$ , którą wykonuje się w następujący sposób:

- 1) Na pasku bibuły filtracyjnej umieszcza się kroplę roztworu  $K_3[Fe(CN)_6]$ .
- 2) Na środku powstałej wilgotnej plamy umieszcza się kroplę badanego roztworu.
- 3) Wprowadza się kroplę roztworu  $KJ$ . Zachodzą wtedy następujące reakcje:



Jak wiadomo powstająca sól  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  ma charakterystyczne zabarwienie granatowe (błękit Turnbulla). Jednakże wskutek wydzielania wolnego jodu, który barwi całą plamkę na kolor brunatny, zabarwienia tego nie dostrzega się.

- 4) Wzdłuż średnicy plamki przesuwamy się wylot kapilary zawierającej roztwór  $Na_2S_2O_3$ . Brunatne zabarwienie jonu znika w wyniku reakcji:



i wyraźnie występuje granatowe zabarwienie błękitu Turnbulla. Zabarwienie to wskazuje właśnie na obecność jonu  $Fe^{3+}$  w badanym roztworze.

Zanim przystąpi się do wykonywania reakcji wykrywania  $Fe^{3+}$ , należy sprawdzić, czy stosowana bibuła nie zawiera związków żelaza. W tym celu umieszcza się na niej kroplę  $NH_4CNS$ , a następnie kroplę  $HCl$ . Jeżeli pojawi się zabarwienie czerwonobrunatne (powstanie  $Fe(CNS)_3$ ), to bibuła nie nadaje się do tej próby.

#### Wykrywanie jonu $Hg^{2+}$

$SnCl_2$  redukuje jony  $Ag^+$  w środowisku alkalicznym do metalicznego srebra. W środowisku kwaśnym natomiast redukcja ta zachodzi jedynie w obecności jonów  $Hg^{2+}$ . Na tym opiera się opisana poniżej metoda wykrywania jonów  $Hg^{2+}$ :

- 1) Na pasku bibuły umieszcza się kroplę roztworu  $SnCl_2$  zawierającego wolny  $HCl$ .
- 2) Na środek powstałej plamki wprowadza się kroplę  $AgNO_3$ .
- 3) Następnie wprowadza się kroplę badanego roztworu.

Intensywne zabarwienie czarne (wydzielenie srebra) wskazuje na obecność jonu  $Hg^{2+}$ . Efekt ten staje się jeszcze wyraźniejszy, jeżeli plamkę ponownie zwilży się kroplą  $AgNO_3$ .

W nieobecności jonu  $Hg^{2+}$  plamka może po pewnym czasie przybrać zabarwienie szarofioletowe wskutek rozkładu  $AgCl$  pod wpływem światła.

Niejednokrotnie udaje się również następująca reakcja charakterystyczna:

- 1) Na pasku bibuły umieszcza się kroplę roztworu  $KJ$ .
- 2) Na środek plamki wprowadza się badany roztwór (nie odrywając wylotu kapilary w ciągu kilku sekund).

W obecności  $Hg^{2+}$  powstaje czerwono-pomarańczowa plamka albo obrączka  $HgJ_2$ . Dalej od środka może powstać szersza obrączka  $BiJ_2$  o barwie stałowoszarej i brunatna obrączka jodu.  $J_2$  pojawia się na skutek utleniania  $KJ$  przez sole miedziowe albo żelazowe.

Zabarwienie  $J_2$  można usunąć zwilżając plamkę roztworem  $NaAsO_2$  zawierającym  $NaHCO_3$ . Pomarańczowa obrączka  $HgJ_2$  jest wtedy wyraźniej widoczna.

### Wykrywanie jonu $Cu^{2+}$

Cyjanek miedzi (II)  $Cu(CN)_2$  jest bardzo nietrwały i natychmiast redukuje się do  $CuCN$ . Wobec tego może on utleniać benzydynam do produktów zabarwionych na niebiesko. Na tym opiera się niżej opisana metoda wykrywania jonu  $Cu^{2+}$ :

- 1) Na pasku bibuły umieszcza się kroplę badanego roztworu.
- 2) Wprowadza się kroplę roztworu benzydynamy.
- 3) Następnie wprowadza się kroplę roztworu  $KCN$  (trucizna!!!)

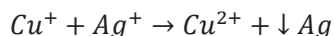
Jeżeli w roztworze obecne są jony  $Ag^+$  lub  $Fe^{2+}$ , reakcja nie daje wyników.

Opisana metoda ma ograniczone zastosowanie ze względu na użycie toksycznego  $KCN$ .

Inny sposób wykrywania jonów  $Cu^{2+}$  jest oparty na następujących reakcjach. Pomiędzy solami miedzi (II) a roztworem  $KJ$  przebiega następująca reakcja:



Jeżeli wydzielony jod odbarwi się roztworem  $NaAsO_2$ , to pozostanie biały osad  $CuJ$ , będący energicznym reduktorem, zdolnym zredukować jony  $Ag^+$  do metalicznego srebra:



Reakcję wykonuje się następująco:

- 1) Na pasku bibuły umieszcza się kroplę roztworu *AgJ* lub *KJ*.
- 2) Środka plamki dotyka się wylotem kapilary zawierającej roztwór badany i utrzymuje się ją w tym położeniu przez kilka sekund.
- 3) Ponownie dotyka się plamki kapilarą z roztworem *AgJ* lub *KJ*.
- 4) Przemywa się środkową część plamki wodą.
- 5) Zwilża się plamkę kroplą roztworu *NaAsO<sub>2</sub>*, znika wtedy brunatne zabarwienie jodu.
- 6) Do środka plamki przyciska się wylot kapilary zawierającej roztwór *AgNO<sub>3</sub>*. Czarne zabarwienie, będące skutkiem wydzielania się metalicznego srebra, świadczy o obecności jonu *Cu<sup>2+</sup>* w badanym roztworze. W jego nieobecności powstaje jedynie jasnożółta plama osadu *AgJ*.

Ostatnią, godną polecenia kroplową reakcją na jon *Cu<sup>2+</sup>*, jest reakcja oparta na jego zachowaniu się pod wpływem amoniaku i *K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*:

- 1) Na pasku bibuły umieszcza się kroplę stężonego roztworu *NH<sub>4</sub>OH*.
- 2) Na środek plamki wprowadza się kroplę badanego roztworu i następnie – dalszą kroplę amoniaku. Większość kationów wytrąca się wtedy w postaci wodorotlenków, które pozostają w środkowej części plamki. Natomiast *Cu<sup>2+</sup>* dyfunduje ku brzegom w postaci zespolonego jonu [*Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>*]<sup>2+</sup>.
- 3) Po wysuszeniu wilgotnej plamki (w celu usunięcia amoniaku i rozłożenia zespołu aminomiedziowego) dotyka się jej brzegów kapilarą zawierającą roztwór *K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*. Brunatna obrączka *Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*, świadczy o obecności miedzi.

## 8.6. SPEKTROFOTOMETRIA

### 8.6.1. Wprowadzenie

Spektrofotometria jest techniką instrumentalną, w której wykorzystuje się przejście energetyczne zachodzące w cząsteczkach, spowodowane absorpcją promieniowania elektromagnetycznego. Zachodzi ona w zakresie nadfioletu dla długości fali od 200 do 380 nm (UV), w zakresie widzialnym dla długości fali od 380 do 780 nm (VIS) oraz w bliskiej podczerwieni (0,78 – 30000 μm).

Metodą spektrofotometrii UV-VIS można oznaczać substancje organiczne i nieorganiczne wykazujące absorpcję w nadfiolecie, związki absorbujące promieniowanie w zakresie widzialnym, a także barwne związki organiczne, barwne sole metali.

Analiza ilościowa metodą spektrofotometrii UV-VIS oparta jest na pomiarze absorbancji *A<sub>λ</sub>*, zgodnie z równaniem:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \quad (1)$$

gdzie:

$\varepsilon_{\lambda}$  – molowy współczynnik absorpcji przy długości fali  $\lambda$ ,

$l$  – grubość warstwy absorbującej,

$c$  – stężenie analitu w badanym roztworze (składnik próbki, który podlega oznaczeniu).

Z kolei absorbcję można policzyć z poniższego wzoru:

$$A_{\lambda} = \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

gdzie:

$I_0$  – natężenie promieniowania padającego na ośrodek absorbujący,

$I$  – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący.

W spektrofotometrii opartej na absorpcji promieniowania przez roztwory, wykorzystuje się prawo Lamberta–Beera. Zgodnie z tym prawem, jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to absorbcja wiązki promieniowania monochromatycznego przechodzącej przez jednorodny roztwór, jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu i grubości warstwy absorbującej.

W celu wyznaczenia stężenia analitu w próbce, wykorzystuje się zależność pomiędzy absorbcją a stężeniem analitu, która ma charakter liniowy.

W przypadku zastosowania spektrofotometrii do wyznaczenia stężenia analitu, bardzo ważnym jest przeprowadzenie kalibracji danego oznaczenia. Do najczęściej stosowanych metod kalibracji należy metoda serii wzorców, która polega na przygotowaniu roztworów wzorcowych. Następnie poddaje się te roztwory pomiarom i przedstawia się otrzymane wyniki w układzie współrzędnych: absorbcja – stężenie analitu, dopasowując do nich określoną funkcję (najczęściej linię prostą). Pomiary należy wykonywać przy określonej długości fali, która odpowiada maksimum absorpcji oznaczanej substancji oraz względem roztworu wzorcowego. Zależność  $A = f(c)$  powinna mieć charakter prostoliniowy, co świadczy, że badany układ spełnił prawo Lamberta–Beera. W celu obliczenia współczynnika absorpcji oznaczanej substancji, należy wyznaczyć współczynnik kierunkowy prostej  $A = f(c)$ . Z kolei w celu wyznaczenia stężenia analitu, w próbce rejestruje się odpowiadający jej sygnał i odnosi się go do linii kalibracyjnej. Ważne jest, aby roztwór próbki był przygotowany w taki sposób, aby maksymalny zakres stężeń analitu w roztworach wzorcowych obejmował przewidywane jego stężenie w próbce.

## 8.6.2. Budowa spektrofotometru SPEKOL 11

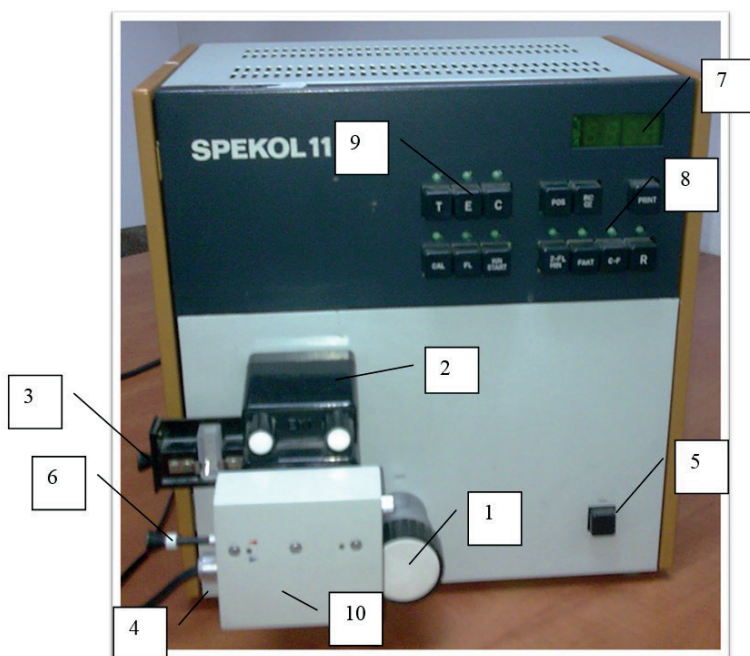
Spektrofotometr SPEKOL 11 należy do grupy spektrofotometrów jedno-wiązkowych działających w widmie światła widzialnego (rys. 1). Podstawowym elementem urządzenia jest monochromator posiadający jako element dyspersyjny siatkę dyfrakcyjną o rozdzielczości 650 linii na milimetr. Wiązka światła widzialnego ugięta na siatce dyfrakcyjnej trafia na szczelinę wyjściową o szerokości spektralnej 11nm. Obrót siatki dyfrakcyjnej powoduje skierowanie do szczeliny wyjściowej światła dowolnej długości fali z zakresu od 330 nm do 850 nm. Obrótu siatki dyfrakcyjnej dokonuje się za pomocą pokrętki (1) wyskalowanego w nm. Bezpośrednio za szczeliną wyjściową monochromatora zamocowana jest przystawka pomiarowa (2) przeznaczona do pomiaru absorpcji (ekstynkcji) i transmisji światła. Składa się ona z elementu ruchomego (3) umożliwiającego wprowadzanie do toru optycznego spektrofotometru badanej próbki oraz próbki odniesienia (wzorca). Odbiornikiem światła są dwie fotokomórki przeznaczone do pomiarów w dwóch zakresach fal:

- od 340 nm do 620 nm – suwnica prętowa (4) w pozycji wciśniętej, oznaczenie kolorem niebieskim.
- od 620 nm do 850 nm – suwnica prętowa (4) w pozycji wyciągniętej, oznaczenie kolorem czerwonym.

### Obsługa spektrometru

1. Sprawdzić ustawienia wyjściowe spektrofotometru:
  - a) zamknięta szczelina monochromatora (dźwignia (6) w pozycji górnej),
  - b) śruba mikrometryczna (1) na wartości 660 nm,
  - c) suwnica prętowa fotokomórki wysunięta (zakres pomiarowy 620–850 nm – kolor niebieski),
  - d) zmieniać próbek ustawić w pozycji umieszczającej kuwetę z roztworem w torze optycznym przyrządu.
2. Spektrofotometr włączyć do sieci przez wciśnięcie klawisza (5). Okres ustabilizowania się urządzenia wynosi około 15 minut z tego też względu **spektrofotometr należy włączyć bezpośrednio po przyjeździe do sali laboratoryjnej i wykonaniu pkt. 1).**

Po włączeniu urządzenia zapalają się wszystkie diody sygnalizacyjne i wyświetlacz, w celu kontroli poprawności działania. Następnie zaczynają migać diody klawiatury wyboru rodzaju pomiaru (9).



**Rys. 1.** Widok ogólny spektrofotometru SPEKOL 11, gdzie: 1. pokrętko zmiany długości fali (śruba mikrometryczna), 2. przystawka pomiarowa, 3. zmieniacz próbek, 4. suwnica prętowa połączona z fotokomórkami, 5. wyłącznik sieciowy, 6. dźwignia włączająca filtr rozpraszający lub przysłony na szczelinę wyjściową monochromatora (szczelina wyjściowa zamknięta „}”, szczelina wyjściowa otwarta „O”, szczelina wyjściowa częściowo „0”), 7. wyświetlacz, 8. klawiatura do wprowadzania danych, 9. klawiatura do wyboru rodzaju pomiaru, 10. obudowa fotokomórek [źródło własne]

3. Wstawić kuwetę z próbą ślepą do zmieniacza próbek (3) i wprowadzić w pozycję pomiaru.

Próba ślepa jest to próba chemiczna wykonana w identycznych warunkach i z tymi samymi odczynnikami, co analiza badanego materiału, lecz bez dodawania oznaczanego składnika (analitu). Pozwala to na ustalenie i uwzględnienie obecności analitu w używanych odczynnikach.

Przezroczyste ścianki kuwet należy oczyścić papierowym ręcznikiem (wszystkie operacje na kuwetach od tej pory wykonywać chwytając je wyłącznie za ścianki matowe).

4. Otworzyć za pomocą dźwigni (6) szczelinę wyjściową monochromatora (pozycja środkowa).
5. Za pomocą klawisza E na klawiaturze (9) wybrać pomiar współczynnika absorpcji (ekstynkcji). Prawidłowy wybór rodzaju pomiaru jest sygnalizowany przez migającą diodę przy klawiszu R na klawiaturze (8).

6. Nacisnąć klawisz R na klawiaturze (8) celem zatwierdzenia wyboru, wyzerowania i dostrojenia spektrofotometru.
  7. Następuje automatyczne dostrajanie urządzenia (zerowanie, dobranie stopnia wzmocnienia i dostrajanie) – proces trwa kilka/kilkanaście sekund.
  8. Na wyświetlaczu (7) pojawia się wskazanie 0.000 przy jednoczesnym zgaśnięciu diody R.  
Wskazanie „-” przed cyfrą oznacza, że punkt zerowania znajduje się poniżej aktualnie ustawionej długości fali.
  9. Wstawić kuwetę z badanym roztworem w wolną pozycję zmieniaacza próbek (3) i wprowadzić w pozycję pomiaru.
  10. Dokonać odczytu absorpcji na wyświetlaczu (7).
  11. Przesunąć zmieniaacz próbek z powrotem w pozycję pomiaru.
- Poniżej przedstawiono procedury oznaczania: żelaza(III), niklu, oraz miedzi, przy zastosowaniu spektrofotometru Spekol 11.

### 8.6.3. Oznaczanie żelaza(III) w fazie wodnej metodą rodankową

W czterech kolbach miarowych sporządzić wzorce o stężeniu 0,5; 1; 2; 3 mg  $Fe/dm^3$ . Ze wzorca pośredniego 10 mg  $Fe/dm^3$  pobrać do kolb o pojemności 50  $cm^3$  odpowiednie ilości zestawione w tabeli 1.

**Tabela 1.**

Oznaczanie żelaza – procedura przygotowania wzorców

Stężenie $Fe$	Objętość wzorca pośredniego 10 mg $Fe/l$
0,5 mg/ $dm^3$	2,5 $cm^3$
1 mg/ $dm^3$	5 $cm^3$
2 mg/ $dm^3$	10 $cm^3$
3 mg/ $dm^3$	15 $cm^3$

Dopełnić kolby miarowe wodą do kreski i wymieszać. Następnie przygotować 5 próbek zgodnie z poniższą procedurą:

1. Z każdego z powyższych czterech wzorców oraz próbki badanej pobrać po 2  $cm^3$  roztworu, następnie dodać po 1 kropli manganianu(VII) potasu –  $KMnO_4$ .
2. Do każdej próbki dodać po 1 ml stężonego roztworu  $HCl$  rozcieńczonego wodą (1+1).
3. Po 5 minutach do każdej próbki dodać po 1  $cm^3$  rodanku amonu –  $NH_4SCN$ .

Zmierzyć absorbancję zaraz po zmieszaniu roztworów przy długości fali 480 nm w kuwecie 1 cm, wobec wody destylowanej. Następnie ze wzorców sporządzić krzywą kalibracyjną i odczytać stężenie w próbach. W przypadku wyższego

stężenia żelaza w próbówce w stosunku do krzywej, próbkę należy odpowiednio rozcieńczyć.

Stężenie żelaza należy obliczyć ze wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ mg/dm}^3 \quad (3)$$

gdzie:

a – ilość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, mg,  
V – objętość próbki wody użytej do oznaczania,  $\text{cm}^3$ .

#### 8.6.4. Oznaczanie niklu metodą kolorymetryczną z dimetyloglioksydem

*Odczynniki:*

- Woda amoniakalna o  $d = 0,90 \text{ g/cm}^3$  i roztwór stężonej wody amoniakalnej rozcieńczonej wodą (1 + 1),
- Kwas azotowy o  $d = 1,40 \text{ g/cm}^3$ ,
- Cytrynian amonowy, roztwór: w zlewce kalibrowanej pojemności  $100 \text{ cm}^3$  rozpuścić 50 g kwasu cytrynowego jednowodnego ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) w  $67,5 \text{ cm}^3$  wody amoniakalnej i uzupełnić wodą do objętości  $100 \text{ cm}^3$ ,
- dwumetyloglioksy ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ ) roztwór: 0,25 g dwumetyloglioksy rozpuścić w  $125 \text{ cm}^3$  wody amoniakalnej o  $d = 0,90 \text{ g/cm}^3$ , dodać  $125 \text{ cm}^3$  wody i przesączyć przez miękki sączek bibułowy. Roztwór przechowywany w butelce z ciemnego szkła jest trwały przez około 2 tygodnie,
- Jod, roztwór: 1,27 g jodku potasowego rozpuścić w  $12 \text{ cm}^3$  wody, dodając ją małymi porcjami i zlewając kolejne otrzymane objętości roztworu.  
Następnie w połączonym roztworze rozpuścić 1,27 g jodu sublimowanego, uzupełnić wodą do  $100 \text{ cm}^3$  i wymieszać. Roztwór przechowywany w butelce z ciemnego szkła, szczelnie zamkniętej, może być używany przez kilka miesięcy,
- Nikiel, roztwór wzorcowy podstawowy: w kolbie pomiarowej pojemności  $1 \text{ dm}^3$  rozpuścić 0,4478 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w  $100 \text{ cm}^3$  wody z dodatkiem  $2 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu siarkowego (VI), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.  $1 \text{ cm}^3$  tak przygotowanego roztworu zawiera 0,10 mg *Ni*. Roztwór jest trwały przez około 1 rok,
- Nikiel, roztwór wzorcowy roboczy: do kolby pomiarowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odmierzyć  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu wzorcowego podstawowego niklu, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.  $1 \text{ cm}^3$  tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg *Ni*. Roztwór należy przygotowywać w dniu wykonywania oznaczania.



### Wykonanie ćwiczenia

W sześciu kolbach miarowych sporządzić wzorce o stężeniu 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 mg Ni/dm<sup>3</sup>. Ze wzorca roboczego 2,5 mg Ni/dm<sup>3</sup> pobrać do kolb o pojemności 25 cm<sup>3</sup> odpowiednie ilości zestawione w tabeli 2.

Tabela 2.

Oznaczanie niklu – procedura przygotowania wzorców

Stężenie Ni [mg/dm <sup>3</sup> ]	Objętość wzorca roboczego [cm <sup>3</sup> ]
0	0
0,05	0,5
0,1	1
0,2	2
0,3	3
0,5	5

Uzupełnić wodą do około 10 cm<sup>3</sup>. Następnie dodać 2,5 cm<sup>3</sup> r-ru cytrynianu amonu, 1 cm<sup>3</sup> r-ru I w KJ, 5 cm<sup>3</sup> r-ru dimetyloglioksydu, każdorazowo mieszając po dodaniu kolejnego odczynnika. Dopełnić wodą do kreski. Wykonać analizę przy długości fali 530 nm, w kuwecie 1 cm, w czasie od 10 do 30 minut od momentu sporządzenia roztworów.

Stężenie niklu należy obliczyć ze wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 50}{V} \text{ mg/dm}^3 \quad (4)$$

gdzie:

a – stężenie niklu odczytane z krzywej wzorcowej, mg,

V – objętość próbki wziętej do badania, cm<sup>3</sup>.

### 8.6.5. Oznaczanie miedzi metodą kolorymetryczną z dietyloditiokarbaminianem sodu

#### Odczynniki

1. Wzorzec podstawowy Cu 1000 ppm.
2. Wzorzec roboczy u 2,5 ppm: do kolby o poj. 100 cm<sup>3</sup> pobrać 0,25 cm<sup>3</sup> wzorca podstawowego.
3. Roztwór HCl (1+1).
4. Roztwór cytrynianu amonu: 110 g NH<sub>4</sub>Cl i 110 g kwasu cytrynowego – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, rozpuścić w niewielkiej ilości wody. Przebrać do kolby o pojemności 1 litra i dodać 660 cm<sup>3</sup> wody amoniakalnej (1+1). Uzupełnić wodą do kreski. Przed użyciem sprawdzić odczyn, odczynnik nadaje się do użycia przy alkalicznym odczynie.
5. 20% wersenian sodu: rozpuścić 20 g C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O w 80 g wody.

6. 0,5% dietyliditiokarbaminian sodu (kupral): 0,5 g  $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$  rozpuścić w około 50 cm<sup>3</sup> wody, zalkalizować do pH 8,0 wodą amoniakalną (1+1) i uzupełnić do kreski w kolbie miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Przechowywać w butelce z ciemnego szkła, nie dłużej niż 1 miesiąc.

#### Wykonanie ćwiczenia

W sześciu kolbach miarowych sporządzić wzorce o stężeniu 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 mg Cu/dm<sup>3</sup>. Ze wzorca roboczego 2,5 mg Cu/dm<sup>3</sup> pobrać do kolb o pojemności 25 cm<sup>3</sup> odpowiednie ilości zestawione w tabeli 3.

Tabela 3.

Procedura przygotowania wzorców	
Stężenie Cu [mg/dm <sup>3</sup> ]	Objętość wzorca roboczego [cm <sup>3</sup> ]
0	0
0,1	1
0,3	3
0,5	5
0,7	7
01,0	10

Uzupełnić wodą do kreski. Następnie dodać: 0,25 cm<sup>3</sup> HCl (1+1), 0,5 cm<sup>3</sup> r-ru cytrynianu amonu, 0,5 cm<sup>3</sup> 20% wersenianu sodu, 0,25 cm<sup>3</sup> 0,5% kupralu. Każdorazowo mieszając po dodaniu kolejnego odczynnika. Analizę należy wykonać przy długości fali 437 nm, w kuwecie 1 cm. Analizę należy wykonać nie później niż 1h po przygotowaniu wzorców. Stężenie odczytać z krzywej kalibracyjnej, uwzględniając objętość próbki wziętą do analizy. Stężenie miedzi w wodzie należy obliczyć ze wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ mg/dm}^3 \quad (5)$$

gdzie:

a – ilość miedzi odczytana z krzywej kalibrowania, mg,  
V – objętość próbki wody użytej do oznaczania, cm<sup>3</sup>.

## 8.7. TWARDOŚĆ WODY

### 8.7.1. Wprowadzenie

Twardością wody nazywa się właściwości wody, wynikające z obecności w niej jonów wapnia i magnezu oraz innych metali wielowartościowych. Twardość wodzie nadają głównie jony wapnia i magnezu. Rozróżnia się następujące rodzaje twardości wody:

- wapniową ( $T_{Ca}$ ) – twardość spowodowaną przez związki wapnia,
- magnezową ( $T_{Mg}$ ) – twardość spowodowaną przez związki magnezu,

- węglanową ( $T_w$ ) – twardość spowodowaną przez węglany i wodorowęglany wapnia i magnezu,
- niewęglanową ( $T_n$ ) – twardość spowodowaną przez inne związki wapnia i magnezu.

Twardość wody ma wpływ na jej napięcie powierzchniowe. Czym większe napięcie powierzchniowe wody, tym trudniej zwilża ona wszelkie powierzchnie, na skutek czego trudniej jest za jej pomocą czyścić zabrudzone powierzchnie. Twarda woda wymaga stosowania większych ilości mydła, gdyż powoduje wytrącenie trudno rozpuszczalnych soli kwasów tłuszczowych i metali odpowiedzialnych za twardość wody.

Duża, nietrwala twardość wody kotłowej stanowi często poważny techniczny problem, gdyż w trakcie wielu procesów technologicznych związanych z podgrzewaniem wody następuje wtedy osadzanie się tzw. kamienia kotłowego.

Suma twardości wapniowej i magnezowej lub twardości węglanowej i niewęglanowej wody stanowi tzw. twardość ogólną (całkowitą) ( $T_{og}$ ). Na twardość całkowitą składa się więc zawartość jonów wapnia i magnezu w wodzie. Część twardości całkowitej stanowi twardość węglanowa, która odpowiada tej części jonów wapnia i magnezu, które występują w wodzie w postaci wodorowęglanów. Na twardość niewęglanową składają się głównie chlorki, siarczany (VI) i azotany (V) wapnia i magnezu (tab.1).

Twardość wody najczęściej wyrażana jest w następujących jednostkach:

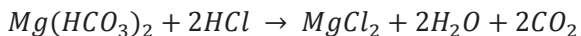
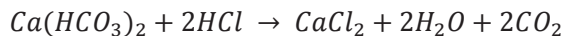
- stopień niemiecki odpowiadający 10 mg  $CaO$  w 1 dm<sup>3</sup> wody,
- stopień francuski odpowiadający 10 mg  $CaCO_3$  w 1 dm<sup>3</sup> wody,
- ilość mg składnika nadającego twardość w przeliczeniu na  $CaCO_3$  w 1 dm<sup>3</sup> wody,
- ilość miligramorównoważników chemicznych składnika nadającego twardość, znajdującego się w 1 dm<sup>3</sup> wody (mval/dm<sup>3</sup>).

W tabeli 2 (tab. 2) przedstawiono porównanie jednostek twardości wody.

**Tabela 1.**

Rodzaje twardości wody					
Twardość ogólna $T_{og}$					
Podział według kationów		Podział według anionów			
		twardość węglanowa $T_w$		twardość niewęglanowa $T_n$	
$T_{Ca}$	twardość wapniowa	$T_{wCa}$	$Ca(HCO_3)_2$ $Ca(OH)_2$	$T_{nCa}$	$CaSO_4$ $CaCl_2$ $Ca(NO_3)_2$
$T_{Mg}$	twardość magnezowa	$T_{wMg}$	$Mg(HCO_3)_2$	$T_{nMg}$	$MgSO_4$ $MgCl_2$ $Mg(NO_3)_2$

Twardość węglanową oznacza się miareczkując próbkę wody kwasem chlorowodorowym wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. W czasie miareczkowania zachodzą reakcje zobojętniania węglowodorów wapnia i magnezu:

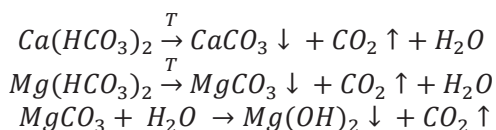


### 8.7.2. Sposoby zmiękczenia wody

Zmiękczenie wody polega na usunięciu z niej jonów wapnia i magnezu. Poniżej omówiono cztery metody zmiękczenia wody w zależności od jej przeznaczenia:

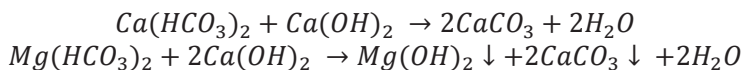
#### 1) Dekarbonizacja termiczna

Proces podgrzewania wody powoduje obniżenie rozpuszczalności  $CO_2$ , którego nadmiar ulatnia się do atmosfery. W wyniku tego wytrąca się trudno rozpuszczalny węglan wapnia ( $CaCO_3$ ). Z kolei wytrącony węglan magnezu ( $MgCO_3$ ) reaguje z wodą i tworzy się trudno rozpuszczalny wodorotlenek magnezu –  $Mg(OH)_2$ . Poniżej rozpisano reakcje zachodzące w czasie procesu dekarbonizacji termicznej:



#### 2) Metoda wapienno-sodowa

W metodzie tej w celu usunięcia twardości węglanowej dodaje się mleczka wapiennego ( $Ca(OH)_2$ ). Poniżej przedstawiono zachodzące w metodzie wapienno-sodowej reakcje:



#### 3) Metoda jonitowa

Do zmiękczenia wody często stosuje się wymiennicze jonowe – jonity. Substancje te charakteryzują się możliwością wymiany jonów obecnych w wodzie, na inne niepowodujące twardości. Substancje mające zdolność do wymiany kationów nazywa się kationitami, natomiast substancje mające zdolność do wymiany anionów nazywamy anionitami. W procesie oczyszczania, woda najpierw przepuszczana jest przez kationit, wymieniający zawarte w niej kationy powodujące twardość na jony  $H^+$ . Następnie woda przechodzi przez anionit, który wymienia aniony na jony wodorotlenowe, które łączą się z jonami  $H^+$ . Dzięki tym dwóm procesom można otrzymać wodę o czystości zbliżonej do wody podwójnie destylowanej.

Tabela 2.

Jednostki twardości wody i współczynniki przeliczeniowe

	mval/dm <sup>3</sup>	mmol/dm <sup>3</sup>	CaCO <sub>3</sub> mg/dm <sup>3</sup>	stopnie niemieckie °dH	stopnie angielskie °e	stopnie francuskie °f
mval/dm <sup>3</sup>	1	0,5	50	2,8	3,5	5
mmol/dm <sup>3</sup>	2	1	100	5,6	7	10
CaCO <sub>3</sub> mg/dm <sup>3</sup>	0,02	0,01	1	0,056	0,07	0,1
stopnie niemieckie °dH	0,357	0,1786	17,86	1	1,250	1,786
stopnie angielskie °e	0,285	0,1429	14,29	0,799	1	1,429
stopnie francuskie °f	0,2	0,1	10	0,5599	0,700	1

### 8.7.3. Oznaczanie twardości węglanowej wody

Przygotować 500 cm<sup>3</sup> badanej wody. 100 cm<sup>3</sup> badanej wody odpipetować do erlenmajerki o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dodać 2–5 kropli oranżu metylowego i miareczkować kwasem chlorowodorowym o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> aż do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na pomarańczowo-cebulkową. Powtórzyć miareczkowanie, aż do uzyskania powtarzalnych wyników (3–4 miareczkowania). Obliczyć twardość węglanową z poniższych wzorów:

#### 1) Twardość węglanowa w stopniach niemieckich:

$$T_w = 28 \cdot V_{HCl} \cdot C_M \text{ [stopni niemieckich]} \quad (1)$$

gdzie:

$V_{HCl}$  – objętość roztworu kwasu chlorowodorowego zużytego do miareczkowania próbki wody, cm<sup>3</sup>,

$C_M$  – stężenie HCl, mol/dm<sup>3</sup>,

#### 2) Twardość węglanowa w molach/dm<sup>3</sup>:

$$T_W = V_{HCl} \cdot C_m \cdot 10 \cdot 0,5 \text{ [mmol/dm}^3\text{]} \quad (2)$$

gdzie:

$V_{HCl}$  – objętość roztworu kwasu chlorowodorowego zużytego do miareczkowania

próbki wody, cm<sup>3</sup>,

$C_m$  – stężenie HCl, mol/dm<sup>3</sup>,

0,5 – stosunek molowy wodorowęglanów wapnia i magnezu i kwasu w reakcji miareczkowania,

10 – przelicznik na 1 dm<sup>3</sup> wody.

Na podstawie obliczeń i tabeli poniżej (tab. 3) ocenić twardość zbadanej wody.

Tabela 3.

Skala twardości wody

Rodzaj wody	mval/dm <sup>3</sup>	mmol/dm <sup>3</sup>	CaCO <sub>3</sub> mg/dm <sup>3</sup>	stopnie niemieckie °dH	stopnie angielskie °e	stopnie francuskie °f
<b>Bardzo miękka</b>	0–1,78	0–0,89	0–89	0–5	0–6,23	0–8,9
<b>Miękka</b>	1,78–3,57	0,89–1,79	89–179	5–10	6,23–12,50	8,9–17,9
<b>O średniej twardości</b>	3,57–5,35	1,79–2,68	179–268	10–15	12,50–18,73	17,9–26,8
<b>O znacznej twardości</b>	5,35–7,13	2,68–3,57	268–357	15–20	18,73–24,96	26,8–35,7
<b>Twarda</b>	7,13–10,70	3,57–5,35	357–535	20–30	24,96–37,45	35,7–53,5
<b>Bardzo twarda</b>	>10,70	>5,35	>535	>30	>37,45	>53,5

## 8.8. ELEKTROCHEMIA

Przepływ ładunków elektrycznych przez materię pod wpływem pola elektrycznego nazywa się przewodnictwem materii. W metalach i półprzewodnikach nośnikami ładunku są elektrony, z kolei w elektrolitach – dodatnio i ujemnie naładowane jony. Elektrolitami nazywa się substancje, które w roztworze ulegają dysocjacji elektrolitycznej, czyli rozpadowi na jony. Dysocjacja zachodzi pod wpływem działania rozpuszczalnika na związek chemiczny stanowiący elektrolit.

Przewodnictwo elektryczne roztworów i czystych cieczy jest podstawą do podziału na elektrolity i nieelektrolity.

### 8.8.1. Elektrolity i nieelektrolity

Elektrolity są substancjami, które po rozpuszczeniu ulegają rozpadowi na jony, czyli dysocjacji elektrolitycznej. Elektrolitami są wszystkie kwasy, zasady oraz sole. W stałym stanie skupienia mocne zasady i sole są zbudowane z takich jonów jak:  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $2F^-$ ,  $Na^+$ ,  $OH^-$ . Z kolei stopione przewodzą prąd elektryczny na skutek wyzwolenia się różnoimiennych jonów z więzi krystalicznej.

Natomiast kwasy i słabe zasady są zbudowane z cząsteczek, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane i dopiero na skutek działania na nie dipoli wody ulegają dysocjacji elektrolitycznej.

Nieelektrolity są substancjami niejonowymi, które rozpuszczone w wodzie nie ulegają jonizacji. Przykładami takich związków są: sacharoza (cukier trzcinowy), etanol, aceton. W stałym stanie skupienia nieelektrolity tworzą zwykłe sieci molekularne. W obrębie cząsteczek istnieją wiązania kowalencyjne, natomiast między cząsteczkami działają siły Van der Waalsa.

Elektrolity o strukturze jonowej z chwilą przejścia do roztworu rozpadają się na jony, gdzie suma ładunków jonów dodatnich (kationów) musi być równa sumie ładunków jonów ujemnych (anionów). Zjawisko zwane elektrolizą będzie zachodzić, jeżeli przez roztwór wodny elektrolitu przepuści się stały prąd elektryczny. Elektroliza polega na zachodzeniu reakcji chemicznych kosztem prądu elektrycznego. W wyniku tego zjawiska, na anodzie zachodzi przemiana anionów w obojętne atomy lub grupy atomów (aniony oddają elektrony anodzie). Anoda jest elektrodą, przez którą prąd elektryczny wpływa do urządzenia (co może polegać na dopływie ładunku dodatniego lub wypływie ładunku ujemnego). Z kolei na katodzie naładowanej ujemnie zachodzi proces pobierania przez kationy ładunków ujemnych, co powoduje, że kationy przemieniają się w atomy obojętne. Natomiast katoda jest elektrodą, przez którą z urządzenia wypływa prąd elektryczny (co może polegać na wypływie ładunku dodatniego lub dopływie ładunku ujemnego).



Przepływ prądu elektrycznego w roztworze podczas elektrolizy jest związany z ruchem jonów w polu elektrycznym.

Do elektrolitów dobrze przewodzących prąd w roztworze wodnym zalicza się wszystkie sole oraz mocne kwasy ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ) i mocne zasady ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$ ). Z kolei elektrolity, których roztwory źle przewodzą prąd nazywa się elektrolitami słabymi i zalicza się do nich słabe kwasy ( $H_2CO_3$ ,  $HF$ ,  $H_2S$ ,  $H_3BO_3$ ,  $CH_3COOH$ ) i słabe zasady ( $NH_3 \cdot H_2O$ ).

### 8.8.2. Teorie kwasów i zasad

Przez wiele lat, najważniejszą teorią kwasów i zasad była teoria Arrheniusa. Według tej teorii kwas jest związkiem zawierającym wodór i wytwarzającym w roztworze wodnym jony wodorowe  $H^+$ :

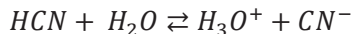


z kolei zasada jest wodorotlenkiem wytwarzającym w roztworze wodnym jony wodorotlenowe  $OH^-$ :



Zgodnie z tą teorią w roztworach wodnych mocnych elektrolitów ustala się stan równowagi między cząsteczkami niezdysoცjowanymi a jonami utworzonymi z tych cząsteczek. Równowaga ta ma charakter dynamiczny.

W dzisiejszych czasach teoria Arrheniusa jest stosowana dla roztworów wodnych słabych elektrolitów. Zgodnie z tą teorią dysocjacja elektrolityczna słabych elektrolitów w roztworze wodnym jest procesem odwracalnym, co przedstawia reakcja poniżej:



W stanie równowagi liczba cząsteczek rozpadających się na jony jest równa liczbie cząsteczek tworzących się w tym samym czasie z jonów.

Stopień dysocjacji  $\alpha$  wyraża się przez stosunek stężenia cząsteczek zdysocjowanych  $C_1$  do całkowitego stężenia elektrolitu  $C_2$ . Inaczej oznacza to stosunek liczby cząsteczek  $N$  substancji rozpuszczonej, które rozpadły się na jony, do ogólnej liczby  $N_0$  cząsteczek rozpuszczonych:

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2} = \frac{N}{N_0} \quad (1)$$

Bardziej ogólną protonową teorię kwasów i zasad przedstawił duński chemik Brönsted. Jego teoria kwasów i zasad jest bardziej ogólna w porównaniu z teorią Arrheniusa, ponieważ można ją łatwo dostosować do zjawisk zachodzących

w roztworach wodnych. Brönsted określił kwas, jako związek lub jon wykazujący tendencję do utraty protonu – donor protonów, a zasadę jako związek chemiczny lub jon mający tendencję do pobierania protonów – akceptor protonów. Według teorii protonowej zależność między kwasem a zasadą przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.**  
Zależność między kwasem i zasadą według teorii protonowej

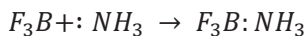
	<b>kwas</b>	<b>proton</b>	<b>zasada</b>
<i>Kwasy cząsteczkowe</i>	$HCl$	$H^+$	$Cl^-$
	$H_2SO_4$	$H^+$	$HSO_4^-$
	$CH_3COOH$	$H^+$	$CH_3COO^-$
	$H_2CO_3$	$H^+$	$HCO_3^-$
<i>Kwasy anionowe</i>	$HCO_3^-$	$H^+$	$CO_3^{2-}$
	$HSO_4^-$	$H^+$	$SO_4^{2-}$
<i>Kwasy kationowe</i>	$H_3O^+$	$H^+$	$H_2O$
	$NH_4^+$	$H^+$	$NH_3$

Kwas po oddaniu protonu przechodzi w zasadę, a zasada pobierając proton tworzy kwas. Układ  $kwas \leftrightarrow zasada + proton$  jest sprzężoną parą kwas-zasada. Im zasada jest słabsza, tym mocniejszy jest z nią sprzężony kwas i na odwrót. Zgodnie z definicją Brönsteda kwasami są nie tylko kwasy cząsteczkowe, takie jak  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$ , ale także kwasy anionowe ( $HCO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ) i kationowe ( $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ) (tab. 1).

Z kolei teoria Lewisa jest bardziej ogólna niż teoria Brönsteda. Znajduje ona zastosowanie w przypadku rozpuszczalników protonowych i aprotonowych. Zgodnie z teorią Lewisa reakcja kwasowo-zasadowa jest reakcją chemiczną, w wyniku której powstaje wiązanie koordynacyjne. W tym przypadku atom, cząsteczka lub jon dostarczający pary elektronowej nazywa się zasadą, z kolei atom, cząsteczka lub jon przyjmujący parę elektronową nazywa się kwasem. Reakcją taką jest reakcja pomiędzy protonem, jako akceptorem pary elektronowej, a jonem wodorotlenowym, jako jej donorem:



Poniżej przedstawiono reakcję pomiędzy cząsteczką fluorku boru, która spełnia rolę kwasu Lewisa, a cząsteczką amoniaku, która pełni rolę zasady Lewisa:



Produkt reakcji kwasu i zasady Lewisa można nazwać adduktem, kompleksem kwasowo-zasadowym lub związkiem koordynacyjnym. Zgodnie z teorią

Lewisa, wszystkie kationy są kwasami Lewisa, z kolei wszystkie aniony zasadami.

Zgodnie z teorią Lewisa każdy proton jest kwasem. Natomiast każda zasada Brönsteda stanowi także zasadę Lewisa. Zgodnie z teorią Brönsteda, takie kwasy protonowe jak  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$  są kwasami w myśl tej teorii, z kolei nie są kwasami w myśl teorii Lewisa. Według tej teorii stanowią one addukty kwasowo-zasadowe.

### 8.8.3. Wyznaczanie przewodnictwa elektrycznego elektrolitów i nieelektrolitów

**Odczynniki i sprzęt:** aceton, 1 m  $CH_3COOH$ , metanol, izooktan, 1 m  $HCl$ , 1 m  $NaOH$ , 0,1 m  $CuSO_4$ , 0,1 m  $NaCl$ , zlewki, konduktometr.

**Wykonanie ćwiczenia:** napelnąć zlewki badanymi cieczami do takiej objętości, aby sonda konduktometru była zanurzona na głębokość 1 cm<sup>3</sup>. Odczytać przewodność roztworów i zapisać wyniki w tabeli poniżej.

Substancja	Przewodnictwo [mS]	Oszacowanie przewodnictwa
woda destylowa		
aceton		
kwas octowy stężony		
kwas octowy stężony + woda destylowana		
metanol		
metanol + woda destylowana		
woda z kranu		
izooktan		
1 m $HCl$		
1 m $NaOH$		
0,1 m $CuSO_4$		
0,1 m $NaCl$		

Zadania:

1. Na podstawie wielkości zmierzonego natężenia prądu podzielić substancje na elektrolity i nieelektrolity.
2. Napisać równania dysocjacji elektrolitów wg Arrheniusa i Brönsteda.
3. Jak wytłumaczyć zmianę przewodnictwa kwasu octowego bezwodnego po dodaniu do niego wody?
4. Czym wytłumaczyć duże przewodnictwo kwasu solnego i zasady sodowej?

### 8.8.4. Badanie wpływu rozcieńczenia na wartość przewodnictwa elektrolitów

**Odczynniki i sprzęt:** 1 m HCl, 1m CH<sub>3</sub>COOH, zlewki, konduktometr.

**Wykonanie ćwiczenia:** wychodząc z 1 molowego roztworu przygotować roztwory o odpowiednich stężeniach (podanych w tabelach poniżej) i zmierzyć przewodność roztworów.

HCl c [mol/dm <sup>3</sup> ]	L [mS]
1	
0,5	
0,25	
0,125	
0,0625	

CH <sub>3</sub> COOH c [mol/dm <sup>3</sup> ]	L [mS]
1	
0,5	
0,25	
0,125	
0,0625	

Wy tłumaczyć zachodzące zjawisko i narysować wykres  $L = f(c)$  dla obu kwasów.

## 8.9. KOROZJA CHEMICZNA I ELEKTROCHEMICZNA METALI

### 8.9.1. Wprowadzenie

Korozja to niepożądany, stopniowy proces niszczenia materiałów pod wpływem chemicznego i elektrochemicznego oddziaływania środowiska. W związku z tym korozji ulegają nie tylko metale, ale również, takie materiały jak: betony, ceramika, tworzywa sztuczne oraz dzieła sztuki.

Korozję metali ze względu na mechanizm dzieli się na chemiczną i elektrochemiczną.

**Korozja chemiczna** spowodowana jest oddziaływaniem suchych gazów lub cieczy nieprzewodzących prądu elektrycznego i opisywana jest zwykłymi reakcjami chemicznymi (np. przemiana metalu w tlenek). Cechą charakterystyczną korozji chemicznej jest to, iż utlenianie metalu, redukcja utleniacza i powstawanie produktu korozji zachodzą w tym samym miejscu powierzchni metali.

Natomiast **korozja elektrochemiczna** zachodzi w wyniku oddziaływania elektrolitu. Powstaje wówczas ogniwo korozyjne (mikroogniwo galwaniczne tworzące się na powierzchni metalu, na przykład w wyniku niejednorodności chemicznej powierzchni stykającej się z elektrolitem), a przebieg korozji tłumaczy się reakcjami elektrochemicznymi. Ten rodzaj korozji zachodzi zarówno w wodzie pitnej, morskiej, przemysłowej, ale także w instalacjach podziemnych, wilgotnym powietrzu i w różnych agresywnych środowiskach chemicznych.

W zależności od środowiska można wyróżnić następujące korozje:

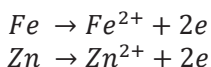
- w atmosferze,
- w glebie,

- w suchych gazach,
- w wodzie i roztworach wodnych,
- w bezwodnych cieczach organicznych.

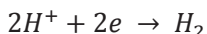
### 8.9.2. Korozja elektrochemiczna

Procesy korozji elektrochemicznej są wynikiem równoczesnego przebiegu reakcji anodowej i katodowej, a końcowe produkty korozji powstają w wyniku dodatkowych reakcji poza powierzchnią ogniwa korozyjnego.

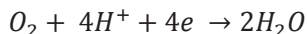
W reakcji anodowej metal ulega korozji i przechodzi w stan jonowy, jak przedstawiono na poniższych przykładach:



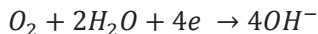
Natomiast w reakcji katodowej przyłączane są elektrony przez cząstki o charakterze redukcyjnym. W środowisku kwaśnym zachodzi redukcja jonów wodorowych:



lub redukcja tlenu:

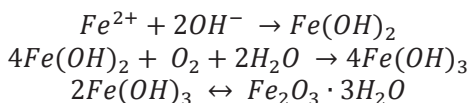


Z kolei w środowisku obojętnym lub zasadowym reakcja katodowa przebiega następująco:



Jeśli w procesie korozji metalu jon wodorowy ulega redukcji, to proces ten nazywa się procesem katodowym z polaryzacją wodorową, natomiast w przypadku, gdy redukcji ulega tlen, to jest to proces z depolaryzacją tlenową.

Poza powierzchnią katody i anody zachodzą zwykle reakcje chemiczne między produktami procesu anodowego i katodowego. Poniżej przedstawiono reakcje zachodzące podczas korozji żelaza:



### 8.9.3. Wpływ czynników na procesy korozyjne

Szybkość korozji w atmosferze zależy od takich czynników jak: wilgotność, zanieczyszczenia oraz temperatura. Uważa się, że zjawisko korozji atmosferycznej występuje w atmosferze o wilgotności względnej powyżej 70%.

Pierwszym czynnikiem mogącym wywoływać procesy korozyjne są zanieczyszczenia powietrza. Należą do nich na terenach uprzemysłowionych:  $SO_2$ , tlenki azotu ( $NO_x$ ),  $Cl_2$ , natomiast w rejonach morskich  $NaCl$ . Czynnikiem przyspieszającym korozję są zanieczyszczenia stałe, takie jak sadza, pył węglowy, tlenki metali, sole, które osadzają się na metalach. Wymienione wyżej substancje w połączeniu z wilgocią wywołują proces korozji, przez tworzenie na powierzchni metali ogniw galwanicznych lub stężeniowych ogniw tlenowych. Higroskopijne zdolności osadzających się zanieczyszczeń powodują tworzenie się warstwy elektrolitu, która utrzymuje się na powierzchni metalu i tam powstają ogniwka korozyjne.

Kolejnym czynnikiem wywołującym procesy korozyjne jest twarda woda wodociągowa. Woda o dużej zawartości wodorowęglanu wapnia, jest mniej korozyjna niż miękka, ponieważ osadzający się na powierzchni węglan wapnia chroni metal przed korozją. Szybkość korozji stali w wodzie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, przy czym maksimum korozji osiągnęte jest w temperaturze  $80^{\circ}C$ . Powyżej tej granicznej temperatury następuje spadek szybkości korozji na skutek zmniejszania się rozpuszczalności tlenu w wodzie.

Szybkość korozji w glebie może być większa niż w atmosferze, jednak znaczący wpływ ma rodzaj gleby. Czynnikiem, które między innymi wpływają na korozyjność gleby są porowatość, przewodność elektryczna, zawartość rozpuszczalnych soli, zawartość wilgoci oraz odczyn gleby.

Sole obecne w środowisku mogą, w zależności od właściwości, różnie wpływać na szybkość korozji. Sole powstałe z mocnych kwasów i mocnych zasad na początku przyspieszają korozję, natomiast przy wzroście stężenia tych soli szybkość korozji osiąga maksimum, po czym intensywność korozji maleje. Z kolei sole mocnych kwasów i słabych zasad, które w wyniku hydrolizy mają odczyn kwaśny przyspieszają korozję. Natomiast sole słabych kwasów i mocnych zasad, opóźniają, a nawet hamują korozję żelaza i stali.

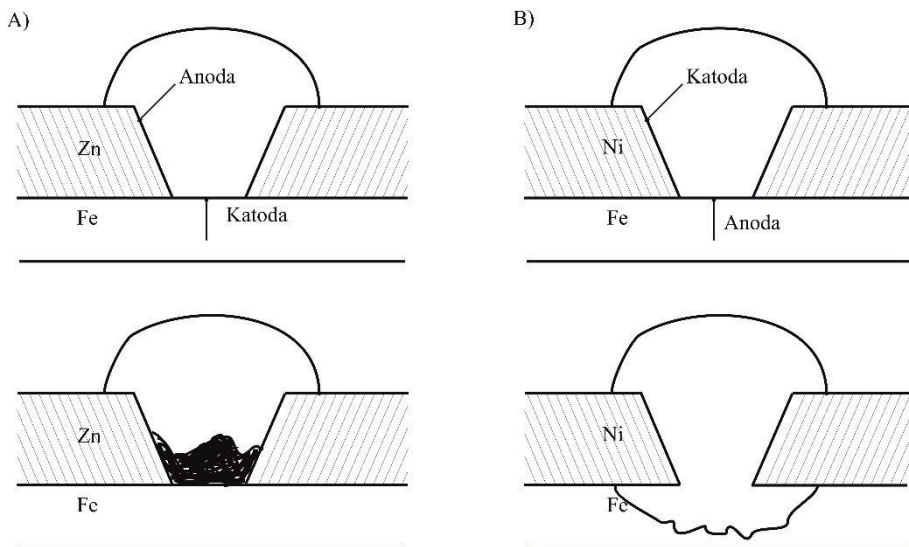
#### **8.9.4. Ochrona metali przed korozją**

Pierwszy etap zapobiegania korozji rozpoczyna się w momencie projektowania wyrobu. Udowodniono, iż podjęte w fazie projektowania decyzje przesądzają na ogół o trwałości użytkowej i niezawodności wyrobu.

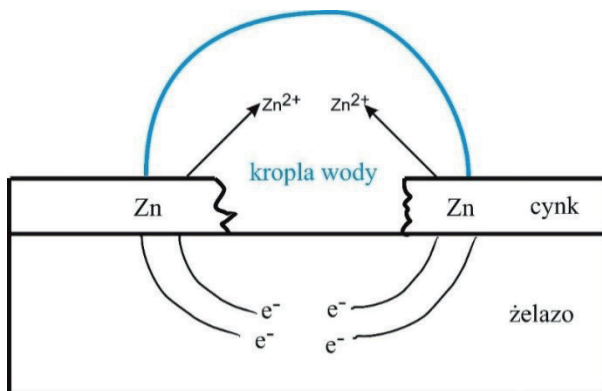
W ochronie przed korozją stosuje się następujące metody:

- a) ochrona przed korozją na etapie projektowania poprzez dobór właściwych materiałów konstrukcyjnych, możliwie nieskomplikowany kształt profili, rozwiązania konstrukcyjne zapobiegające możliwości gromadzenia się cieczy, sposób łączenia poszczególnych elementów konstrukcji oraz unikanie możliwości spiętrzenia naprężeń i lokalnego przegrzewania,
- b) ochrona przed korozją przez modyfikacje środowiska korozyjnego poprzez usuwanie składników korozyjnych oraz stosowanie substancji opóźniających procesy korozyjne,

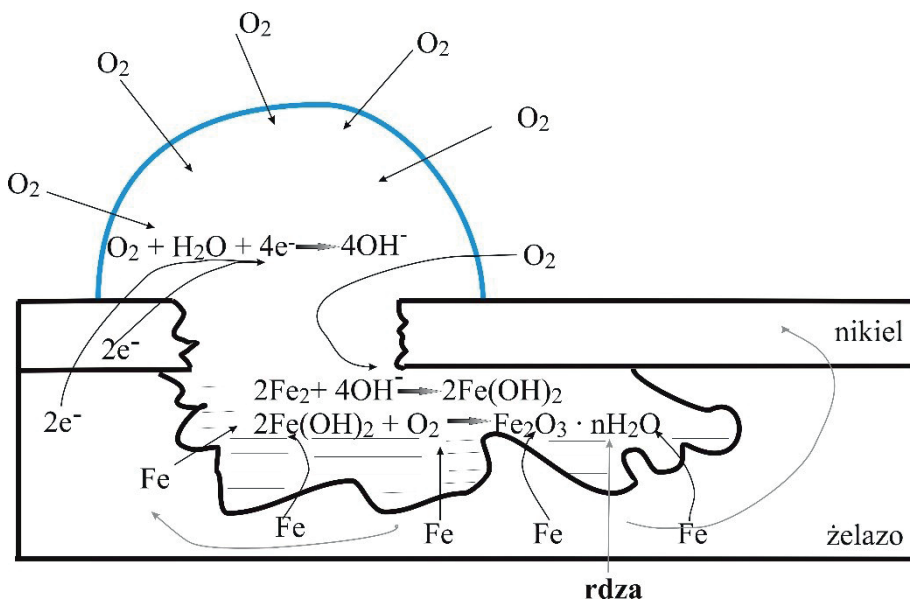
- c) ochrona przed korozją poprzez zmianę potencjału elektrodowego na granicy faz metal-środowisko korozyjne poprzez zmianę potencjału obiektu chronionego: ochrona katodowa bądź anodowa (rys. 1),
- d) ochrona przed korozją za pomocą powłok ochronnych:
- metalowych: katodowe i anodowe (rys. 2, rys. 3),
  - nieorganicznych, niemetalowych (emalie, cementy),
  - organicznych (lakiery, farby, asfalty, smary).



**Rys. 1.** Schemat przebiegu korozji powłok: a) anodowej (stal pokryta cynkiem), b) katodowej (stal pokryta niklem) w obszarze uszkodzenia powłoki ochronnej



**Rys. 2.** Powłoka cynkowa w ochronie przed korozją – przebieg korozji pod kroplą wody, po uszkodzeniu powłoki ochronnej



Rys. 3. Powłoka niklowa w ochronie stali przed korozją – przebieg korozji po uszkodzeniu powłoki ochronnej

### 8.9.5. Badanie korozji metali w środowisku kwaśnym

**Odczynniki i sprzęt:** 1 mol/dm<sup>3</sup> kwas siarkowy (VI), heksacyjanożelazian (III) potasu, dwie blaszki stalowe – jedna pokryta cynkiem, druga cyną, zlewka o poj. 50 cm<sup>3</sup> – 2 szt.

**Wykonanie ćwiczenia:** Przygotować roztwór zawierający 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 3–4 krople roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> oraz roztwór heksanocyjanożelazianu (III) potasu. Po wymieszaniu roztwór rozdzielić na dwie zlewki. Do pierwszej wrzucić blaszkę stalową pokrytą cynkiem, a do drugiej pokrytą cyną. Należy zauważyć, iż blaszki mają uszkodzone krawędzie, ze względu że zostały wycięte z arkuszy blachy. Po 10–15 minutach od zanurzenia blaszek zanotować obserwacje.

**Opracowanie wyników:** Narysować tworzące się ogniwa galwaniczne (*Zn – Fe*, *Sn – Fe*). Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych – należy przeprowadzić reakcje jonów  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  z  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Wyjaśnić, który z metali cynk czy cyna lepiej chronią powierzchnię stali przed korozją, w przypadku uszkodzenia warstwy pokrywającej.



### 8.9.6. Badanie korozji metali w środowisku zasadowym

**Odczynniki i sprzęt:** 2 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, 1% roztwór Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dwie blaszki aluminiowe, zlewka o poj. 50 cm<sup>3</sup> – 2 szt.

**Wykonanie ćwiczenia:** Przygotować dwie blaszki aluminiowe. Jedną pozostawić, a drugą zanurzyć w roztworze NaOH o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, aż do intensywnego wydzielania się wodoru. Blaszkę należy wyjąć, opłukać wodą destylowaną, osuszyć bibułą i umieścić w zlewce z 1% roztworem Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Po 1 minucie blaszkę wyciągnąć, przepłukać wodą i osuszyć bibułą. Następnie przygotować dwie zlewki z wodą destylowaną i umieścić w jednej blaszkę poddaną obróbce, a w drugiej dla porównania blaszkę kontrolną.

**Opracowanie wyników:** Napisać równania zachodzących reakcji chemicznych. Wyjaśnić, dlaczego blaszka po obróbce reaguje z wodą destylowaną, oraz jakie znaczenie ma warstewka tlenku glinu.



## LITERATURA

- [1] BIELAŃSKI A.: Podstawy chemii nieorganicznej. Tom 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008
- [2] BIELAŃSKI A.: Podstawy chemii nieorganicznej. Tom 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010
- [3] BODZEK M., CEBULA J., GROSSMAN A.M., KORUS I., KOWALSKA M.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii dla kierunków studiów inżynieria i ochrona środowiska. Wybrane zagadnienia chemii ogólnej i nieorganicznej z elementami klasycznej analizy jakościowej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014
- [4] CAŁUS H.: Podstawy obliczeń chemicznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987
- [5] CYGAŃSKI A.: Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2013
- [6] CYGAŃSKI A., PTASZYŃSKI B., KRYSTEK J.: obliczenia w chemii analitycznej, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
- [7] DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., HERMANOWICZ W., KOZIOROWSKI B., ZERBE J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydawnictwo Arkady 2010
- [8] DOMKA F.: Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000
- [9] DOMKA F.: Chemiczne metody analizy jakościowej, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2000
- [10] DRAPAŁA T.: Chemia ogólna nieorganiczna z zadaniami, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1999
- [11] GASTON CH.: Analiza nieorganiczna jakościowa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1976
- [12] KUCHARSKI M., SAMSONOWICZ M., STRUTYŃSKA G.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2009
- [13] MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z.: Chemia analityczna. Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012
- [14] MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z.: Chemia analityczna. Tom 2. Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012
- [15] Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005 („Red Book”), The Royal Society of Chemistry, 2005
- [16] Nomenklatura związków organicznych, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Warszawa 1992

- [17] PAZDRO K.M., ROLA-NOWORYTA A.: Akademicki zbiór zadań z chemii ogólnej, Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro, Warszawa 2013
- [18] PENKALA T.: Podstawy chemii ogólnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1987
- [19] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin, Dz.U. z 2012 r., poz. 1018
- [20] SZMAL Z.S., LIPIEC T.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1996
- [21] SZYMURA J.A., GOGALIN R., LAMKIEWICZ J.: Analiza jakościowa anionów i kationów w chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2005
- [22] ŚLIWA A.: Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1987
- [23] [www.radwag.pl](http://www.radwag.pl)
- [24] <http://tablicebhp.com/oznakowaniesybstancjichemicznych>
- [25] Bezpieczeństwo w laboratorium chemicznym – praktyczny poradnik dla nauczyciela pod redakcją Piotra Gorczycy, Iwony Maciejowskiej i Jarosława Wilamowskiego