

Uniwersytet Wrocławski ▪ Wydział Biotechnologii

OBLICZENIA BIOCHEMICZNE ĆWICZENIA RACHUNKOWE

materiały dydaktyczne dla studentów biotechnologii

opracował dr Zdzisław Wróblewski

Wrocław ▪ sierpień 2023

Zawartość opracowania:

	str.
Roztwory	1 – 11
Dysocjacja elektrolityczna i obliczanie pH roztworów	12 – 26
Hydroliza	27 – 29
Roztwory buforowe	30 – 35
Absorpcjometria	36 – 40
Jednostki	41 – 42
Podstawowe wzory matematyczne	43
Zadania do samodzielnego rozwiązania	44 – 47
Literatura	48
Skorowidz	49

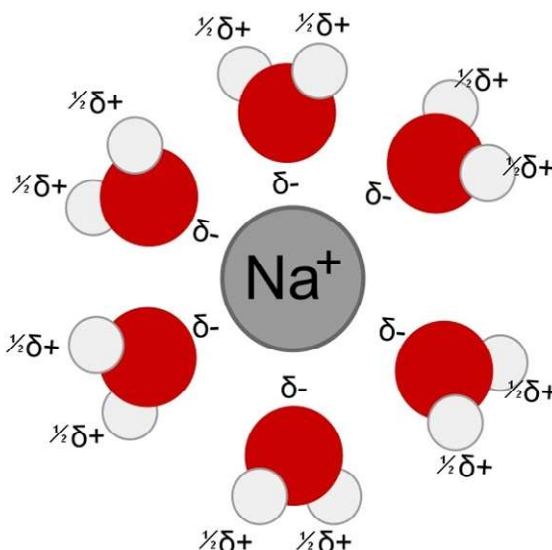
Roztwory

Roztwór jest to jednorodna mieszanina, składająca się z rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej – rozpuszczalnikiem nazywamy składnik, którego jest więcej.

Pod względem fizycznym roztwór jako układ jednofazowy musi charakteryzować się molekularnym, równomiernym rozproszeniem wszystkich składników.

Rozpuszczalniki dzielimy na polarne (np. woda, alkohol etylowy) i niepolarne (np. benzen, chloroform). Rozpuszczalniki polarne są to związki chemiczne o znacznym momencie dipolowym, natomiast rozpuszczalniki niepolarne mają moment dipolowy bliski lub równy zeru.

Roztwory wodne charakteryzuje równomierne rozproszeniu składników, dzięki wytworzeniu przez dipolowe cząsteczki wody „**plaszcz hydratacyjny**” (otoczki wodnej) wokół rozpuszczonych cząsteczek (rys.1.).



rys.1.

Jeżeli rozmiar cząsteczek fazy rozproszonej (substancji rozpuszczonej) nie przekracza 1 nanometra ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ metra}$) jest to **roztwór rzeczywisty (właściwy)** – **roztwory wodne są roztworami rzeczywistymi**; w roztworach rzeczywistych siły oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy składnikami obecnymi w roztworze są różne.

Roztwory, w których siły oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy wszystkimi składnikami obecnymi w roztworze są zawsze takie same, to **roztwory doskonałe (idealne)**.

Roztwory, w których rozmiar cząsteczek substancji rozpuszczonej mieści się w przedziale 1–200 nm to **roztwory koloidalne** – w sensie fizycznym nie są one roztworami, lecz mieszaninami.

Gęstość roztworu

Gęstość (czyli **masa właściwa**) to stosunek masy pewnej ilości substancji do zajmowanej przez nią objętości – jednostką gęstości w układzie SI jest kilogram na metr sześcienny (kg/m^3); w przypadku roztworów wodnych jednostką gęstości jest najczęściej g/cm^3 .

Gęstość roztworu (oznaczana literą d lub grecką literą ρ (ro)) określa stosunek masy roztworu (m) do jego objętości (V).

$$d(\rho) = \frac{m}{V}$$

Stężenie roztworu to zawartość substancji rozpuszczonej w stosunku do objętości lub masy całego roztworu.

Jeżeli zawartość substancji rozpuszczonej określimy przez jej masę to mówimy o **stężeniu masowym**, natomiast jeżeli zawartość substancji rozpuszczonej określimy przez jej licznosc to mówimy o **stężeniu molowym**.

Masę substancji rozpuszczonej można wyrazić w jednostkach fizycznych (kilogramy, gramy, miligramy) i w tych samych jednostkach podać masę roztworu.

Stężenie procentowe określa stężenie substancji w roztworze poprzez przedstawienie ułamka masowego, objętościowego lub innego w postaci procentowej.

Rodzaje stężeń procentowych:

1) Stężenie procentowe masowe (procent masowo – masowy) podaje liczbę jednostek masowych substancji rozpuszczonych w 100 jednostkach masowych roztworu.

Jeżeli za jednostkę masową przyjmiemy gram, to procent masowo – masowy (**%m/m**) oznacza liczbę gramów substancji rozpuszczonej w 100 gramach roztworu. Na masę roztworu (m_r) składa się masa substancji rozpuszczonej (m_s) oraz masa rozpuszczalnika ($m_{\text{rozp.}}$).

Stężenie procentowe masowe roztworu jest więc równe ułamkowi masowemu pomnożonemu przez 100.

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

c_p – stężenie procentowe
 m_s – masa substancji
 m_r – masa roztworu

$$\text{masa roztworu} = \text{masa substancji} + \text{masa rozpuszczalnika}$$

$$m_r = m_s + m_{\text{rozp.}}$$

Zapis: % (bez żadnego indeksu) oznacza procent masowo – masowy.

Zadanie przykładowe:

Rozpuszczono 25 gramów soli w 275 gramach wody.

Oblicz ułamek masowy soli w roztworze oraz stężenie %m/m.

Rozwiązanie:

❖ ułamek masowy wynosi: $\frac{m_s}{m_s + m_{rozp.}} = \frac{25}{25 + 275} = \frac{25}{300} = 0,0833$

❖ procent masowy wynosi: $0,0833 \cdot 100 = 8,33 \%m/m$

Zadanie przykładowe:

Ile gramów wody należy odważyć, aby przygotować 280 g 15% roztworu?

Rozwiązanie:

sposób 1:

ze wzoru na stężenie procentowe obliczamy masę substancji:

$$15\% = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

$$m_s = m_r \cdot 0,15 = 280 \cdot 0,15 = 42 \text{ g}$$

sposób 2:

na podstawie definicji układamy proporcję i obliczamy masę substancji:

100 g roztworu – 15 g substancji

280 g roztworu – x g substancji

$$x = \frac{280 \cdot 15}{100} = 42 \quad \text{czyli: } m_s = 42 \text{ g}$$

$$\text{masa wody} = m_r - m_s = 280 - 42 = 238$$

❖ należy odważyć 238 g wody

2) Stężenie procentowe objętościowe (procent objętościowo – objętościowy)

Tego sposobu wyrażania stężenia używamy najczęściej przy mieszaniu cieczy lotnych lub niebezpiecznych, ponieważ o wiele łatwiej i szybciej jest odmierzyć odpowiednią objętość pod dygestorium niż odważyć na wadze analitycznej lub technicznej.

Stężenie procentowe objętościowe roztworu jest równe ułamkowi objętościowemu pomnożonemu przez 100.

$$c_p = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\%$$

c_p – stężenie procentowe
 V_s – objętość substancji
 V_r – objętość roztworu

Zadanie przykładowe:

Mamy przygotować roztwór składający się z 3 cieczy o 100% stopniu czystości:

aceton	58 g/mol	$d = 0,791 \text{ g/cm}^3$	1 objętość
metanol	32 g/mol	$d = 0,792 \text{ g/cm}^3$	2 objętości
eter etylowy	84 g/mol	$d = 0,716 \text{ g/cm}^3$	3 objętości

Należy obliczyć:

- końcową gęstość otrzymanego roztworu (g/cm^3)
- końcowe stężenie procentowe masowe (%m/m) eteru etylowego
- końcowe stężenie procentowe objętościowe (%V/V) eteru etylowego

Rozwiązanie:

- a) do obliczenia gęstości roztworu potrzebna jest jego masa:

masa roztworu = masa acetonu + masa metanolu + masa eteru etylowego

masa roztworu o objętości $6 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 0,791 + 2 \cdot 0,792 + 3 \cdot 0,716 = 4,523 \text{ g}$

gęstość roztworu: $d = \frac{4,523}{6} = 0,7538$

❖ **końcowa gęstość otrzymanego roztworu wynosi $0,7538 \text{ g/cm}^3$**

- b) obliczamy stężenie procentowe masowe eteru etylowego:

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{3 \cdot 0,716}{4,523} \cdot 100\% = \frac{2,148}{4,523} \cdot 100\% = 47,49\%$$

❖ **końcowe stężenie procentowe masowe eteru etylowego wynosi 47,49 %**

- c) obliczamy stężenie procentowe objętościowe eteru etylowego:

$$c_p = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\% = \frac{3}{6} \cdot 100\% = 50\%$$

można też skorzystać z zależności, która mówi, że iloczyn stężenia i objętości przed rozcieńczeniem jest równy temu iloczynowi po rozcieńczeniu, co wyraża wzór :

$$c_{\text{początkowe}} \cdot V_{\text{początkowa}} = c_{\text{końcowe}} \cdot V_{\text{końcowa}}$$

$$100\% \cdot 3 = c_{\text{końcowe}} \cdot 6$$

$$c_{\text{końcowe}} = 50\%$$

❖ **końcowe stężenie procentowe objętościowe eteru etylowego wynosi 50 %**

3) Stężenie procentowe masowo – objętościowe

Procent masowo – objętościowy oznaczany jest jako %m/V.

Ten sposób wyrażania stężenia (dość częsty w laboratoriach biochemicznych) najczęściej dotyczy roztworów rozcieńczonych i polega na tym, że w określonej objętości wody (buforu lub innego roztworu) rozpuszczamy niewielką masę substancji. Dobrym przykładem jest roztwór soli fizjologicznej (0,9 % NaCl).

Jeżeli przygotujemy taki roztwór rozpuszczając 0,9 g NaCl w odważonej uprzednio wodzie (99,1 g), to uzyskujemy 100 g roztworu o stężeniu 0,9 %m/m.

Natomiast jeżeli odmierzymy wcześniej cylindrem miarowym 100 cm³ wody (o wiele szybciej niż posługując się wagą) i rozpuścimy w niej 0,9 g NaCl, to uzyskujemy roztwór 0,9 %m/V soli fizjologicznej.

Różnica między tymi stężeniami jest niewielka, bo dotyczy masy roztworu – roztwór 0,9%m/m ma masę 100,0 gramów natomiast roztwór 0,9%m/V ma masę 100,9 grama a zatem roztwór 0,9 %m/V jest roztworem 0,891%m/m.

Oczywiście im większa jest masa substancji rozpuszczonej, tym większa jest różnica między tymi stężeniami np. 2,50 %m/V NaCl jest roztworem 2,4390 % m/m, a 9 %m/V NaCl jest roztworem 8,2568 %m/m.

Zadanie przykładowe:

Do 250 g wody dodano 50 g 0,9 % NaCl i po wymieszaniu rozpuszczono jeszcze w tym roztworze 3 gramy KCl . Oblicz końcowe stężenie NaCl i KCl (%m/V) tych soli w roztworze.

Gęstość roztworu po wymieszaniu wszystkich składników wynosi 1,0 g/cm³.

Rozwiązanie:

> jeżeli gęstość roztworu wynosi 1,0 g/cm³, to 300 g roztworu ma objętość 300 cm³

> stężenie KCl (3 g w 300 cm³ roztworu) wynosi $0,01 \cdot 100 \% = 1 \%m/V$

❖ **końcowe stężenie KCl w roztworze wynosi 1 %m/V**

> stężenie NaCl wyliczamy ze wzoru: $c_{początkowe} \cdot V_{początkowa} = c_{końcowe} \cdot V_{końcowa}$

$$c_k = \frac{c_p \cdot V_p}{V_k} = \frac{0,9 \cdot 50}{300} = 0,15 \%m/V$$

❖ **końcowe stężenie NaCl w roztworze wynosi 0,15 %m/V**

Zadanie przykładowe:

Odmierzono 100 cm^3 roztworu amoniaku ($c = 28\%$; $d = 0,90 \text{ g/cm}^3$) i dodawano porcjami wodę, aż roztwór uzyskał gęstość $0,95 \text{ g/cm}^3$.

Oblicz:

- ile cm^3 wody dodano do roztworu amoniaku?
- jaki było stężenie końcowe ($\%m/V$) amoniaku?

Rozwiązanie:

- gęstość amoniaku wynosi $0,90 \text{ g/cm}^3$, więc masa 100 cm^3 amoniaku wynosi 90 g
 - masa roztworu = 90 g amoniaku + x gramów wody
 - objętość roztworu = 100 cm^3 roztworu amoniaku + $x \text{ cm}^3$ wody

$$x \text{ cm}^3 \text{ wody} = x \text{ gramów wody} = x$$

- wyliczamy wartość x , korzystając ze wzoru na gęstość:

$$\text{gęstość końcowa roztworu} = \frac{m_r}{V_r} = \frac{90 + x}{100 + x} = 0,95$$

$$90 + x = 0,95 (100 + x)$$

$$x = 95 + 0,95x - 90$$

$$0,05x = 5$$

$$x = 100$$

❖ do roztworu amoniaku dodano 100 cm^3 wody

- objętość końcowa roztworu wynosi 200 cm^3
(100 cm^3 roztworu amoniaku + 100 cm^3 wody)

- obliczamy masę czystego amoniaku w 90 g roztworu o stężeniu $c = 28\%$:
stężenie 28% oznacza, że w 100 g roztworu jest 28 g czystego amoniaku,
więc w 90 g roztworu jest $28 \cdot 0,9 = 25,2 \text{ g}$ amoniaku

- obliczamy stężenie końcowe amoniaku w roztworze:

$$c_{\text{końcowe}} = \frac{m_{\text{amoniaku}}}{V_{\text{roztworu}}} \cdot 100\% = \frac{25,2}{200} \cdot 100\% = 12,6\%$$

❖ stężenie końcowe amoniaku wynosi $12,6\%m/V$

Uwaga:

stężenie masowo – objętościowe oprócz zalecanego oznaczenia %m/V bardzo często wyraża się w pochodnych jednostkach, takich jak :

- gram / decymetr sześcienny (g/dm^3)
- gram / litr (g/l)
- gram / centymetr sześcienny (g/cm^3)
- gram / mililitr (g/ml)
- miligram / centymetr sześcienny (mg/cm^3)
- miligram / mililitr (mg/ml)
- mikrogram / centymetr sześcienny ($\mu\text{g/cm}^3$)
- mikrogram / mililitr ($\mu\text{g/ml}$)

Dla określenia ultraniskich stężeń w roztworach używa się określenia **ppm** (ang. *parts per million*), co oznacza liczbę cząstek składnika na 1 milion wszystkich cząstek.

W tabeli przedstawiono przeliczenia różnych stężeń masowych:

$$1\% \text{ m/V} = 10 \text{ g/dm}^3 = 1000 \text{ mg/100 cm}^3 = 10\,000 \text{ ppm} = 1\,000\,000 \mu\text{g/100 cm}^3$$

$$1 \text{ g/dm}^3 = 0,1 \text{ \% m/V} = 100 \text{ mg/100 cm}^3 = 1000 \text{ ppm} = 100\,000 \mu\text{g/100 cm}^3$$

$$1 \text{ mg/100 cm}^3 = 0,001 \text{ \%m/V} = 0,01 \text{ g/dm}^3 = 10 \text{ ppm} = 1000 \mu\text{g/100 cm}^3$$

$$1 \text{ ppm} = 0,0001 \text{ \% m/V} = 0,001 \text{ g/dm}^3 = 0,1 \text{ mg/100 cm}^3 = 100 \mu\text{g/100 cm}^3$$

$$1 \mu\text{g/100 cm}^3 = 0,000001 \text{ \% m/V} = 0,00001 \text{ g/dm}^3 = 0,001 \text{ mg/100 cm}^3 = 0,01 \text{ ppm}$$

Stężenie molowe

Mol jest podstawową jednostką liczności materii, 1 mol zawiera $6,02 \cdot 10^{23}$ atomów lub cząsteczek.

Stężenie molowe (c_{mol}), inaczej stężenie molarne, podaje liczbę moli substancji rozpuszczonej w 1 dm^3 (1 litrze) roztworu.

Jednostką stężenia molowego jest mol/dm^3 , oznaczany dużą literą M. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) jako synonim stężenia molowego podaje pojęcie *molarity* (molarność).

$$c_{mol} = \frac{n}{V_r} = \frac{m_s}{M_s \cdot V_r}$$

c_{mol} – stężenie molowe

n – liczba moli substancji rozpuszczonej

V_r – objętość roztworu w dm^3

m_s – masa substancji rozpuszczonej (g), naważka

M_s – masa molowa substancji rozpuszczonej (g/mol)

Masę substancji (m_s) niezbędną do przygotowania roztworu o określonym stężeniu i objętości nazywamy naważką.

Zadanie przykładowe:

Oblicz naważkę (g) chlorku wapnia (111 g/mol) potrzebną do przygotowania 2 dm^3 0,35M roztworu.

Rozwiązanie:

obliczamy naważkę (m_s) korzystając z przekształconego wzoru:

$$m_s = c_m \cdot M_s \cdot V_r = 0,35\text{ mol/dm}^3 \cdot 111\text{ g/mol} \cdot 2\text{ dm}^3 = 77,7\text{ g}$$

❖ naważka wynosi 77,7 g

Stężenie molalne

Stężenie molalne podaje liczbę moli substancji rozpuszczonej w 1 kilogramie rozpuszczalnika.

$$c_{molalne} = \frac{n}{m_{rozp.}}$$

n – liczba moli substancji rozpuszczonej

$m_{rozp.}$ – masa rozpuszczalnika (kg)

Według Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) definicji stężenia molalnego przyporządkowany jest termin *molality* (molalność).

W przeciwieństwie do stężenia molowego, molalność jest niezależna od temperatury i ciśnienia. Molalność roztworu stosuje się do roztworów ciekłych i jest wyrażana w jednostce mol/kg rozpuszczalnika.

Zadanie przykładowe:

Do 1 kg polisacharydu (900 g/mol) dodano 10 dm³ wody i uzyskano roztwór o gęstości $d = 1,8 \text{ g/cm}^3$. Oblicz stężenie molalne polisacharydu oraz objętość (cm³) powstałego roztworu.

Rozwiązanie:

> liczba moli w 1 kg polisacharydu = $1000 \text{ g} : 900 \text{ g/mol} = 1,11 \text{ mola}$

> masa rozpuszczalnika = masa 10 dm³ wody = 10 kg

> obliczamy stężenie molalne polisacharydu:

$$c_{\text{molalne}} = \frac{n}{m_{\text{rozp.}}} = \frac{1,11}{10} = 0,111 \text{ mol/kg}$$

❖ stężenie molalne polisacharydu wynosi 0,111 mol/kg

> objętość roztworu obliczamy dzieląc jego masę przez gęstość

> masa roztworu = 1 kg polisacharydu + 10 kg wody = 11 kg = 11000 g
 $11000 \text{ g} : 1,8 \text{ g/cm}^3 = 6111 \text{ cm}^3$

❖ objętość powstałego roztworu wynosi 6111 cm³

Gramorównoważnik i stężenie normalne

Pojęcia: **gramorównoważnik chemiczny** oraz **stężenie normalne** nie są już powszechnie stosowane, jednak ze względu na to, że pojawiają się w starszej literaturze i bywają stosowane w elektrochemii, farmacji i medycynie – warto się z nimi zapoznać. Definicja gramorównoważnika jest niejednoznaczna, bowiem określa ona część mola substancji w różny sposób (co budzi sprzeciw wielu chemików), a sama jednostka nie jest ujęta w systemie SI.

Jednostkę tę zapisywano kiedyś w skrócie w postaci: G-r, g-r, Gr, co mogło spowodować pomylenie z gramami, lub z groszami. Zatem dla uniknięcia błędów proponuje się zapis w postaci: **wal**, val lub eq (od: "ekwiwalent").

Według Encyklopedii Chemicznej PWN **gramorównoważnik** to miara liczności materii odpowiadająca względnej ilości substancji (związku, pierwiastka) biorącej udział w danej reakcji chemicznej.

W nowszej wersji **gramorównoważnik** definiuje się jako liczbę moli substancji, która biorąc udział w określonej reakcji chemicznej, wiąże lub zastępuje $6,02 \cdot 10^{23}$ atomów wodoru.

Gramorównoważniki oblicza się tylko dla konkretnej reakcji (w danych warunkach). Nie da się ich obliczyć tylko w oparciu o wzór substancji – ta sama substancja może mieć różny **gramorównoważnik** w różnych reakcjach !

Stężenie normalne (N), to stężenie roztworu wyrażane stosunkiem liczby **gramorównoważników** składnika do objętości roztworu. Jednostka to val/dm³.

Ułamek molowy

Jednym ze sposobów wyrażania stężenia substancji w roztworze jest **ułamek molowy**, oznaczany małą grecką literą κ (kappa) lub skrótowo **uł.mol.** albo **procent molowy** ($\%_{\text{mol}}$). Ten sposób wyrażania stężenia pokazuje jak kształtują się stosunki molowe substancji rozpuszczonej do sumy moli wszystkich substancji obecnych w roztworze.

Suma ułamków molowych wszystkich składników roztworu wynosi 1,00 !

Ułamek molowy jest liczbą niemianowaną, czyli wielkością bezwymiarową i nie posiada jednostki.

$$\kappa = \frac{n_s}{\sum_n}$$

κ – ułamek molowy

n_s – liczba moli substancji rozpuszczonej

$\sum_n$ – suma moli wszystkich substancji w roztworze

Zadanie przykładowe:

W 150 cm^3 wody rozpuszczono $2,5 \text{ g KOH}$ ($56,11 \text{ g/mol}$). Oblicz ułamek molowy KOH w roztworze o gęstości $d = 1,0 \text{ g/cm}^3$.

Rozwiązanie:

$150 \text{ cm}^3 \text{ wody} = 150 \text{ g wody}$

> liczba moli wody = $150 \text{ g} : 18,02 \text{ g/mol} = 8,32 \text{ moli}$

> liczba moli KOH = $2,5 \text{ g} : 56,11 \text{ g/mol} = 0,04 \text{ moli}$

> suma moli wszystkich substancji w roztworze = $8,32 + 0,04 = 8,36$

$$\diamond \text{ ułamek molowy KOH} = \frac{0,04}{8,36} = 0,005$$

Uwaga:

do dokładnych obliczeń ułamków molowych zaleca się przyjmowanie mas molowych substancji z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku i podawanie wartości ułamka molowego z dokładnością do trzech miejsc po przecinku, z zachowaniem zasad zaokrąglania.

Zadanie przykładowe:

Roztwór etanolu o stężeniu 44% ma gęstość $1,0 \text{ g/cm}^3$. Oblicz ułamek molowy i procent molowy etanolu w tym roztworze oraz stosunek molowy etanolu do wody.

Rozwiązanie:

> stężenie etanolu 44% oznacza, że w 100 gramach roztworu znajduje się 44 g etanolu

> obliczamy liczbę moli etanolu

$$44 \text{ g} : 46,07 \text{ g/mol} = 0,955 \text{ mola etanolu}$$

> pozostała część roztworu to woda: $100 \text{ g} - 44 \text{ g} = 56 \text{ g}$

> obliczamy liczbę moli wody

$$56 \text{ g} : 18,02 = 3,108 \text{ mola wody}$$

$$\text{❖ ułamek molowy etanolu} = \frac{0,955}{0,955 + 3,108} = \frac{0,955}{4,063} = \mathbf{0,235}$$

$$\text{❖ procent molowy etanolu } (\%_{\text{mol}}) = \mathbf{0,235 \cdot 100 \% = 23,5 \%}$$

> stosunek molowy etanol : woda = $0,955 : 3,108$ (w dopuszczalnym zaokrągleniu 1:3)

$$\text{❖ stosunek molowy etanolu do wody wynosi } \mathbf{1 : 3}$$

Zadanie przykładowe:

W 100 cm^3 wody rozpuszczono 0,9 g NaCl ($57,5 \text{ g/mol}$) oraz białko (10000 g/mol) uzyskując roztwór białka o ułamku molowym 10^{-5} . Oblicz ile miligramów białka rozpuszczono.

Rozwiązanie:

> korzystamy ze wzoru na ułamek molowy : $\kappa = \frac{n_s}{\sum_n}$

gdzie: $\kappa = 10^{-5}$

$$n_s = \text{liczba moli białka} = x$$

$$\sum_n = \text{liczba moli białka} + \text{liczba moli NaCl} + \text{liczba moli wody}$$

> liczba moli NaCl = $0,9 \text{ g} : 57,5 \text{ g/mol} = 0,016$

> liczba moli wody = $100 \text{ g} : 18,02 \text{ g/mol} = 5,549$

> $\sum_n = x + 0,016 + 5,549 = x + 5,565$

$$\frac{x}{x + 5,565} = 10^{-5}$$

$$x = 10^{-5} \cdot (x + 5,565) \quad > \quad x = 10^{-5} x + 0,00005565 \quad > \quad x - 10^{-5} x = 0,00005565$$

$$0,9999 x = 0,00005565 \quad > \quad x = 0,00005565 \text{ mola białka}$$

$$\text{❖ masa białka} = \mathbf{0,00005565 \text{ mola} \cdot 10000 \text{ g/mol} = 0,557 \text{ g} = 557 \text{ mg}}$$

Dysocjacja elektrolityczna

Woda jako rozpuszczalnik bardzo słabo przewodzi prąd elektryczny, ale jako cząsteczka dipolowa ma istotny wpływ na powstawanie zjawiska nazywanego dysocjacją elektrolityczną – to pod wpływem wody takie związki chemiczne jak kwasy, zasady i sole rozpadają się na jony, czyli cząsteczki naładowane elektrycznie.

Jony, które są obdarzone ładunkiem dodatnim (+) nazywamy kationami (ponieważ w polu elektrycznym wędrują do elektrody ujemnej czyli katody), natomiast jony z ładunkiem ujemnym (–) nazywamy anionami ponieważ wędrują one do elektrody dodatniej czyli anody. Wytworzone jony są zawsze otoczone cząsteczkami wody – jon zajmuje centralne miejsce, a wokół niego rozmieszczone są równomiernie dipole wody tworząc tzw. **plaszcz hydratacyjny** (otoczkę wodną).

Związki, które łatwo ulegają dysocjacji to te, które zawierają wiązania jonowe lub atomowe spolaryzowane czyli mocne kwasy, zasady i ich sole – mówimy o nich, że są to mocne elektrolity; pozostałe związki określamy jako elektrolity średniej lub słabej mocy.

Dysocjacja elektrolityczna jest zatem reakcją, w której powstaje tyle samo jonów dodatnich i ujemnych i ma ona charakter odwracalny, co wyraża wzór:



Dwie wartości charakteryzują każdy elektrolit – jest to stała dysocjacji oraz stopień dysocjacji – wartość stałej dysocjacji (K) wyznaczamy na podstawie wzoru:

$$K_{AB} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Stała dysocjacji elektrolitycznej (K) to stosunek iloczynu stężeń molowych jonów do stężenia molowego cząstek niezdisocjowanych.

Stała dysocjacji dobrze charakteryzuje moc elektrolitu, ponieważ jej wartość nie zależy od stężenia roztworu, a tylko od temperatury (w wyższej temperaturze wzrasta wartość stałej dysocjacji K , bo wzrasta ilość powstających w roztworze jonów).

Każdy elektrolit możemy scharakteryzować również przez określenie stopnia dysocjacji elektrolitycznej (α), co wyraża wzór:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Stopień dysocjacji elektrolitycznej (α) to stosunek cząstek zdysocjowanych do ogólnej liczby wszystkich cząstek.

Stopień dysocjacji jest dobrym wskaźnikiem określenia mocy elektrolitu, przyjęto, że: mocne elektrolity to takie, których stopień dysocjacji wynosi powyżej 30%, elektrolity średnie to takie, których stopień dysocjacji wynosi od 2% do 30%, a stopień dysocjacji słabych elektrolitów jest mniejszy niż 2%. Rozcieńczanie elektrolitu ma wpływ na stopień dysocjacji – wraz z rozcieńczeniem stopień dysocjacji znacznie wzrasta dla elektrolitów mocnych, natomiast dla słabych elektrolitów nie ma to istotnego znaczenia.

W świetle teorii elektrolitów mocnych właściwości roztworu zależą nie od rzeczywistych molowych stężeń poszczególnych rodzajów jonów, lecz od ich stężeń pozornych, czyli tych, które ujawniają się podczas pomiaru. Te pozorne stężenia nazywamy aktywnością jonów.

Aktywność stanowi wypadkową różnych wpływów, jakim ulegają jony w roztworze (hydratacji, niepełnej dysocjacji i wzajemnego oddziaływania jonów).

Zależność między aktywnością (α) i stężeniem (c) określa współczynnik aktywności jonów (f):

$$f = \frac{\alpha}{c}$$

Współczynnik aktywności może być wyznaczony doświadczalnie lub wyliczony z wartości siły jonowej roztworu.

Siła jonowa (μ) jest miarą stężenia pola elektrostatycznego istniejącego w roztworze.

Siła jonowa jest połową sumy iloczynów stężeń molowych wszystkich rodzajów jonów (obecnych w roztworze) przez kwadraty ich wartościowości i wyraża się wzorem:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_{jon} \cdot z_{jon}^2$$

Zależność między siłą jonową i współczynnikiem aktywności obrazują wzory:

wzór 1:	$\log f = -\frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$	f – współczynnik aktywności z – wartościowość jonu, którego współczynnik f obliczamy
wzór 2:	$\log f = -\frac{1}{2} \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}$	μ – siła jonowa

Pierwszy wzór stosujemy, gdy chcemy dokładnie obliczyć wartości; natomiast jeżeli roztwór jest bardzo rozcieńczony (wartość w mianowniku jest bliska jedności !), można zastosować wzór drugi, uproszczony. Ze wzoru wynika, że największy wpływ na wartość współczynnika aktywności mają wartościowości jonów obecne w elektrolicie.

Dysocjacja elektrolityczna nierozzerwalnie wiąże się z pojęciem kwasów i zasad, poglądy na ten temat zmieniały się dość często.

Jeżeli substancję rozpuścimy w wodzie i powstanie więcej jonów H^+ niż OH^- , to według Arrheniusa taki związek jest kwasem – zasadą natomiast jest związek, który w wodzie odszczepia jony OH^- .

Ta teoria wprowadza pojęcie **hydrolizy** i tłumaczy przebieg dysocjacji wielostopniowych, zawodzi jednak w wypadku rozpuszczalników niewodnych – wiele związków chemicznych uznanych za kwasy lub zasady w istotny sposób zmienia swój charakter po rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach niewodnych.

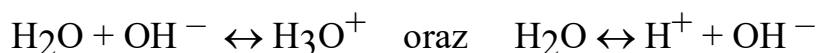
Nową definicję kwasów i zasad przedstawili w latach 20-tych XX wieku Lewis oraz Brønsted i Lowry – w tych teoriach najistotniejszym kryterium są losy powstającego protonu.

Według teorii Lewisa kwas jest akceptorem par elektronowych, natomiast zasada ich donorem; według teorii Brønsteda i Lowry'ego kwas i zasada związane są zależnością:

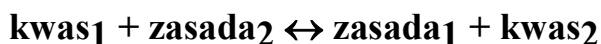


Ponieważ żadna substancja nie może samorzutnie odłączyć protonu, więc w układzie musi istnieć substancja zdolna ten proton przyłączyć – dlatego tak istotną rolę odgrywa rozpuszczalnik.

Woda jako rozpuszczalnik w zależności od warunków może zarówno oddać jak i przyjąć proton:



Przy takim zapisie reakcji jest to przejście protonu z jednej cząsteczki wody do drugiej, **woda jest zatem jednocześnie kwasem i zasadą**. Z połączenia obu teorii wynika wniosek, że w układzie istnieją zawsze pary sprzężone kwas – zasada:



Istnieją jeszcze inne teorie kwasów i zasad, ale dla roztworów wodnych teorie Lewisa oraz Brønsteda – Lowry'ego są absolutnie wystarczające do rozważań teoretycznych i pozwalają na wykonanie stosownych obliczeń.

Iloczyn jonowy wody, pH, pK

Czysta woda jest bardzo słabym elektrolitem – stężenie wody niezdysocjowanej jest bardzo duże (55,5M), natomiast powstałe jony występują w tak małych ilościach , że trzeba było eksperymentalnie wyznaczyć ich stężenie.

Stężenie jonu H_3O^+ wynosi 10^{-7} mol/dm^3 i w takim samym stężeniu występuje jon OH^- (w temperaturze 25°C.)

Woda posiada stałą dysocjacji wody (K_w), która wyraża się wzorem:

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

Ponieważ stężenie wody niezdysocjowanej jest niezmiernie wysokie w stosunku do wody zdysocjowanej – wzór przybiera postać:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{wody}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const.} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

- **tak zdefiniowana wielkość stałej dysocjacji wody nosi nazwę iloczynu jonowego wody**

Stężenie jonów wodorowych w wodzie jest bardzo małe, w stężonym, mocnym kwasie bardzo duże (rozpiętości sięgają bilionów razy !), co w obliczeniach jest niepotrzebnym utrudnieniem – stąd powszechna akceptacja dla pomysłu Sørensen (1909 r.), aby zamiast stężeń molowych posłużyć się o wiele wygodniejszym **wykładnikiem stężenia jonów wodorowych, to znaczy ujemnym logarytmem dziesiętnym:**

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

po zlogarytmowaniu : $\log [\text{H}^+] = -\text{pH}$ $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

- **pH to ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów H^+**

W wodzie zależność między stężeniami jonów H^+ i OH^- wyrażona za pomocą wykładników potęg przybiera postać:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}$$

- **pK to ujemny logarytm dziesiętny ze stałej dysocjacji wody:**

$$\text{pK} = -\log K_{\text{wody}} = -\log 10^{-14} = 14$$

dlatego: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Wartości w postaci pK wody oraz pK słabych kwasów i słabych zasad występują w wielu wzorach do obliczeń wartości pH i zdecydowanie ułatwiają obliczenia.

Posługując się wykładnikami jonów wodorowych uzyskujemy skalę pH, która praktycznie zawiera się w granicach od 0 do 14:

pH = 0 odpowiada stężeniu 1M HCl,

pH = 14 odpowiada stężeniu 1M NaOH.

Licząc w ten sposób otrzymujemy pH = -1 dla 10M HCl, a dla 10M NaOH pH = 15, ale w rzeczywistości takie wartości pH należy obliczać nie na podstawie stężenia molowego, lecz na podstawie aktywności jonów.

W stężonych kwasach i zasadach **współczynnik aktywności (f)** jest mniejszy od 1, więc wartości rzeczywiste pH będą różnić się znacznie od tych wyliczonych ze stężenia molowego – dotyczy to wszystkich elektrolitów, o czym należy pamiętać zarówno przy obliczeniach jak i przy sporządzaniu roztworów.

W nowych podręcznikach i skryptach wprowadzono już rozróżnienie w postaci p_cH :

$$p_cH = -\log \frac{c_{H^+}}{c_0}$$

- dla obliczeń na podstawie stężeń molowych – zapisywane również w postaci:

$$p_cH = -\log[H^+]$$

- dla obliczeń na podstawie aktywności jonów – zapisywane w postaci p_aH :

$$p_aH = -\log \frac{a_{H^+}}{a_0}$$

Taki zapis jednoznacznie wskazuje na jakiej podstawie obliczono wartość pH roztworu, oczywiście obliczenia na podstawie aktywności jonów są dokładniejsze.

- **Do rozwiązywania zadań związanych z dysocjacją elektrolityczną potrzebne są następujące wzory:**

- **stopień dysocjacji**

1) $\alpha = \frac{n}{N}$

2) $\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$

3) $\alpha = \frac{c_{jon}}{c_{roztworu}} \cdot 100\%$

α – stopień dysocjacji

n – liczba cząsteczek zdysocjowanych

N – całkowita (początkowa) liczba cząsteczek

c_{jon} – stężenie jonu [mol/dm³]

$c_{roztworu}$ – stężenie roztworu [mol/dm³]

➤ stała dysocjacji słabego kwasu HA

$$4) \quad K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

➤ termodynamiczna stała dysocjacji słabego kwasu

$$5) \quad K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{A^-} \cdot [A^-]}{f_{HA} \cdot [HA]}$$

K – stała dysocjacji

K_a – termodynamiczna stała dysocjacji

a – aktywność jonu

f – współczynnik aktywności jonu

$[H^+]$ – stężenie molowe jonów wodorowych

$[A^-]$ – stężenie molowe anionu

$[HA]$ – całkowite (początkowe) stężenie kwasu

wszystkie stężenia wyrażone są w molach / dm³

➤ prawo rozcieńczeń Ostwalda

$$6) \quad K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

c – stężenie elektrolitu [mol/ dm³]

wzór uproszczony:

$$7) \quad K = \alpha^2 \cdot c \quad (\text{dla elektrolitów słabych, niezbyt rozcieńczonych})$$

$$8) \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

K – stała dysocjacji

α – stopień dysocjacji

c – stężenie początkowe [mol/ dm³]

➤ **stężenie jonów w roztworze elektrolitu**

$$9) \quad c_{jon} = c \cdot n \cdot \alpha$$

c_{jon} – stężenie jonów w elektrolicie [mol/ dm³]

c – stężenie elektrolitu [mol/ dm³]

n – liczba danych jonów, które powstały wskutek dysocjacji

α – stopień dysocjacji

➤ **stężenie jonów wodorowych w słabym kwasie HA**

$$10) \quad [H^+] = \sqrt{K_k \cdot c}$$

➤ **stężenie anionu w słabym kwasie HA**

$$11) \quad [A^-] = K_k \cdot \frac{[HA]}{[H^+]} = K_k \cdot \frac{c}{[H^+]} \quad (HA \cong c)$$

K_k – stała dysocjacji kwasu

c – stężenie kwasu [mol/ dm³]

$[H^+]$ – stężenie jonów wodorowych [mol/ dm³]

$[A^-]$ – stężenie anionu [mol/ dm³]

➤ **zależność między aktywnością a stężeniem**

$$12) \quad a = f \cdot c \quad (f < 1, \quad a < c)$$

$$13) \quad f = \frac{a}{c}$$

a – aktywność jonu

f – współczynnik aktywności jonu

c – stężenie elektrolitu [mol/ dm³]

➤ **siła jonowa**

$$14) \quad \mu = \frac{1}{2} \sum c_{jon} \cdot z_{jon}^2$$

μ – siła jonowa

c_{jon} – stężenie jonu [mol/ dm³]

z_{jon} – wartościowość jonu

$\sum$ – suma wszystkich iloczynów stężenia i wartościowości jonów

- zależność między współczynnikiem aktywności jonu a siłą jonową elektrolitu

$$15) \quad \log f = -\frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{wzór pełny})$$

$$16) \quad \log f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad (\text{wzór uproszczony})$$

f – współczynnik aktywności jonu

z – wartościowość jonu, którego współczynnik f obliczamy

μ – siła jonowa

- obliczanie pH roztworów słabych kwasów ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$)

$$17) \quad K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$18) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_k \cdot c_k}$$

$$19) \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_k - \log c_k)$$

- obliczanie pH roztworów słabych zasad ($\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$)

$$20) \quad K_z = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$21) \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_z \cdot c_z}}$$

$$22) \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_z \cdot c_z}$$

$$23) \quad \text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2}(\text{p}K_z - \log c_z)$$

- obliczanie pH roztworów soli mocnej zasady i słabego kwasu

$$24) \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_k + \log c_z) = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_k + \log c_z)$$

$$25) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_k}{c_z}}$$

$$26) \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_z}{K_k}}$$

c_z – stężenie słabej zasady = c soli

➤ obliczanie pH roztworów soli mocnego kwasu i słabej zasady

$$27) \quad pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_z - \log c_s) = 7 - \frac{1}{2}pK_z - \frac{1}{2}\log c_s$$

$$28) \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_z}}$$

c_s – stężenie soli

➤ obliczanie pH roztworów soli słabej zasady i słabego kwasu

$$29) \quad pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_k - pK_z) = 7 + \frac{1}{2}pK_k - \frac{1}{2}pK_z$$

Zadanie przykładowe:

Bardzo słaby kwas HA o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ i stałej dysocjacji $K=7 \cdot 10^{-10}$ dysocjuje w wodzie. Oblicz stopień dysocjacji α .

Rozwiązanie:

> dla bardzo słabych elektrolitów stosujemy wzór uproszczony:

$$K = \alpha^2 \cdot c$$

$$\alpha^2 = \frac{K}{c} = \frac{7 \cdot 10^{-10}}{0,05}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-10}}{0,05}} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-8}} = 1,18 \cdot 10^{-4}$$

❖ stopień dysocjacji $\alpha = 1,18 \cdot 10^{-4}$

Zadanie przykładowe:

Słaba zasada BOH ma stężenie $0,1 \text{ M}$ jest zdysocjowana w $1,33\%$.

Oblicz wartość stałej dysocjacji (K) dla tej zasady.

Rozwiązanie:

> wartość K wyliczamy ze wzoru uproszczonego, bo stężenie powstałych jonów jest bardzo małe i nie wpłynie znacząco na wynik

$$K = \alpha^2 \cdot c \quad \alpha = 1,33\% = 0,0133$$

❖ $K = 0,0133^2 \cdot 0,1 = 1,77 \cdot 10^{-5}$

Zadanie przykładowe:

Oblicz stężenie jonów H_3O^+ , wartość p_cH oraz stopień dysocjacji w kwasie HCN (27g/mol; $K = 3 \cdot 10^{-9}$; $c = 1,5\%$; $d = 1,15 \text{ g/cm}^3$).

Rozwiązanie:

- > niska wartość stałej dysocjacji upoważnia do stosowania wzoru uproszczonego, po uprzednim przeliczeniu stężenia procentowego na molowe:
 $c = 1,5\% = 1,5 \text{ g} / 100 \text{ g roztworu} = 15 \text{ g} / 1000 \text{ g roztworu}$
 $15 \text{ g} : 27 \text{ g/mol} = 0,55 \text{ mol} / 1000 \text{ g roztworu}$
 $1000 \text{ g roztworu} : 1,15 \text{ g/cm} = 869,5 \text{ cm}^3 = 0,8695 \text{ dm}^3$
- > stężenie molowe (c_{mol}) = $0,55 : 0,8695 = 0,632 \text{ M}$
- > obliczamy stężenie molowe jonów $[\text{H}^+]$ ze wzoru na stałą dysocjacji, ponieważ stężenie jonów H^+ i CN^- jest takie samo, to można zastosować wzór uproszczony :

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{mol}}} > [\text{H}^+]^2 = K \cdot c_{\text{mol}}$$
$$[\text{H}^+]^2 = 3 \cdot 10^{-9} \cdot 0,632 = 1,9 \cdot 10^{-9}$$
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,9 \cdot 10^{-9}} = 0,0000435$$

❖ stężenie jonów $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{stężenie } [\text{H}^+] = 0,0000435 \text{ M}$

- > wartość p_cH otrzymamy po zlogarytmowaniu stężenia molowego $[\text{H}^+]$

❖ $\text{p}_\text{cH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,0000435 = 4,36$

- > stopień dysocjacji to stosunek jonów H^+ do stężenia kwasu, czyli :

$$\alpha = 0,0000435 \text{ M} : 0,632 \text{ M} = 0,000069 = 0,0069\%$$

- > można też skorzystać ze wzoru: $K = \alpha^2 \cdot c_{\text{mol}}$

$$\alpha^2 = \frac{K}{c_{\text{mol}}} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{0,632}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-9}}{0,632}} = 0,000069 = 0,0069\%$$

❖ stopień dysocjacji $\alpha = 0,0069\%$

Zadanie przykładowe:

Oblicz stężenie jonów $[H^+]$ w słabej zasadzie BOH, która posiada stałą dysocjacji 10^{-5} i stężenie $10^{-3}M$.

Rozwiązanie:

sposób 1:

> korzystamy ze wzoru na stężenie $[H^+]$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_z \cdot c_z}}$$
$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-3}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

sposób 2:

> korzystamy ze wzoru na p_cH słabej zasady

$$p_cH = pK_w - \frac{1}{2}(pK_z - \log c_z)$$
$$p_cH = pK_w - \frac{1}{2}(-\log K_z - \log c_z)$$
$$p_cH = 14 - \frac{1}{2}(-\log 10^{-5} - \log 10^{-3})$$
$$p_cH = 14 - \frac{1}{2}(5 + 3) = 14 - 4 = 10$$
$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-10}$$

❖ stężenie jonów $[H^+] = 10^{-10}$

Zadanie przykładowe:

Oblicz ile razy wzrośnie stopień dysocjacji słabej 2M zasady BOH ($K=10^{-5}$, $\alpha = 0,29\%$), jeżeli zasadę rozcieńczymy wodą 200 razy.

Rozwiązanie:

> obliczamy stężenie zasady po rozcieńczeniu: $2M : 200 = 0,01M$

> korzystamy ze wzoru $K = \alpha^2 \cdot c$ i obliczamy stopień dysocjacji po rozcieńczeniu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{0,01}} = 0,031 = 3,1\%$$

❖ stopień dysocjacji wzrósł po rozcieńczeniu $\frac{3,1\%}{0,29\%} = 10,68$ razy

Zadanie przykładowe:

Oblicz pH roztworu po reakcji kwasu octowego z NaOH, jeżeli po reakcji powstał 1 dm³ roztworu 0,1M octanu sodu ($pK_k=4,76$).

Rozwiązanie:

- > octan sodu jest solą mocnej zasady i słabego kwasu, więc pH roztworu obliczamy ze wzoru:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_k + \log c_{\text{sol}})$$

$$pH = \frac{14 + 4,76 + \log 0,1}{2} = \frac{14 + 4,76 - 1}{2} = 8,88$$

❖ pH octanu sodu = 8,88

Zadanie przykładowe:

Oblicz pH roztworu po reakcji kwasu solnego (0,5M HCl) o objętości 1 dm³ z cynkiem, jeżeli po reakcji wydzielilo się 3,36 dm³ wodoru (wydajność reakcji wynosi 100%).

Rozwiązanie:

- > kwas solny reaguje z cynkiem według schematu reakcji:
$$\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$$
- > przy 100% wydajności reakcji cały cynk przereagował na obojętną sól mocnego kwasu i mocnej zasady
- > pozostaje do rozstrzygnięcia, czy przereagował cały kwas – z proporcji wyliczamy ile moli wodoru wydzielilo się w reakcji:
22,4 dm³ wodoru – 1 mol wodoru
3,36 dm³ wodoru – x
 $x = 0,15$ mola wodoru
- > z reakcji wynika, że do wydzielenia 1 mola wodoru potrzebne są 2 mole kwasu, czyli do wydzielenia 0,15 mola wodoru potrzeba 0,3 mola HCl
- > w 1 dm³ 0,5M HCl jest 0,5 mola kwasu – jeżeli 0,3 mola przereagowało, to w roztworze pozostało 0,2 mola HCl
- > obliczamy pH roztworu po reakcji, korzystając ze wzoru:
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,2 = 0,7$$

❖ pH roztworu po reakcji wynosi 0,7

Zadanie przykładowe:

Zmierzono pcH kwasu solnego o nieznanym stężeniu i pomiar wykazał pcH=0,50. Kwas rozcieńczono wodą 100 razy i ponownie zmierzono pcH, pomiar wykazał pcH=2,30. Na podstawie tych pomiarów wyznacz współczynnik aktywności jonów H^+ w kwasie HCl przed rozcieńczeniem wodą.

Rozwiązanie:

- > w stężonych kwasach pomiar pcH jest obarczony dużym błędem ze względu na fakt, że nie wszystkie jony H^+ posiadają taką samą aktywność, ponieważ nie wszystkie cząsteczki kwasu uległy dysocjacji. Po rozcieńczeniu kwasu wodą stopień dysocjacji wzrasta i można założyć, że wynosi 100%. To założenie upoważnia do przeprowadzenia serii obliczeń, pozwalających na obliczenie współczynnika aktywności (f_{H^+}) oraz rzeczywistego stężenia HCl przed rozcieńczeniem; zadanie sprowadza się zatem do wyliczenia stężenia jonów H^+ z pomiarów pcH i porównania stężenia aktywnych jonów H^+ w stężonym kwasie do stężenia wszystkich jonów H^+
- > obliczamy stężenie jonów H^+ po rozcieńczeniu kwasu wodą:
$$[H^+] = 10^{-2,30} = 0,005M$$
- > mnożymy uzyskane stężenie przez rozcieńczenie i uzyskujemy stężenie H^+ w stężonym HCl:
$$0,005M \cdot 100 = 0,5M$$
- > obliczamy jakiemu stężeniu H^+ odpowiada zmierzone pcH= 0,5
$$[H^+] = 10^{-0,5} = 0,316M$$

jest to stężenie mniejsze od wyliczonej powyżej wartości 0,5M – oznacza to, że część jonów jest nieaktywna!
- > wszystkich jonów H^+ jest w stężonym kwasie 0,5M, ale aktywnych tylko 0,316M

❖ **współczynnik aktywności** $f_{H^+} = \frac{0,316M}{0,5M} = 0,63$

Zadanie przykładowe:

Oblicz stałą dysocjacji (K) słabego kwasu o stężeniu 0,01M i $pH = 3,38$.

Rozwiązanie:

sposób 1:

> korzystamy ze wzoru na pH słabego

$$\text{kwasu: } pH = \frac{1}{2}(pK_k - \log c_k)$$

$$3,38 = \frac{pK_k - \log 0,01}{2}$$

$$pK_k - \log 0,01 = 3,38 \cdot 2$$

$$pK_k = 6,76 + \log 0,01 = 6,76 - 2$$

$$pK_k = 4,76$$

$$K_k = 10^{-4,76} = 0,00001738$$

sposób 2:

> zamieniamy pH na stężenie jonów $[H^+]$ i wyliczamy wartość stałej dysocjacji ze wzoru:

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

> wartości $pH = 3,38$ odpowiada $10^{-3,38}$ tj. 0,000417 jonów $[H^+]$ i tyle samo jest anionów $[A^-]$, stąd:

$$K_k = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{0,000417^2}{0,01} = 0,00001738$$

$$\diamond K_k = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Zadanie przykładowe:

Oblicz wartość siły jonowej (μ) 0,001M $Al_2(SO_4)_3$ oraz wartość współczynnika aktywności (f) dla jonu glinowego w tym roztworze.

Rozwiązanie:

- > zakładamy, że ta sól mocnego kwasu i słabej zasady ulega całkowitej dysocjacji, w wyniku której mamy różne stężenia jonów i mają one różne wartościowości
- > stężenie jonu glinowego wynosi: $0,001 \cdot 2 = 0,002M$, a jego wartościowość = 3
- > stężenie jonu siarczanowego wynosi: $0,001 \cdot 3 = 0,003M$, a jego wartościowość = 2
- > podstawiamy te wartości do wzoru:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_{jon} \cdot z_{jon}^2$$

$$\mu = \frac{0,002 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 2^2}{2} = \frac{0,018 + 0,012}{2} = 0,015$$

$\diamond$ wartość siły jonowej $\mu = 0,015$

- > współczynnik aktywności jonu glinowego w roztworze o sile jonowej 0,015 można obliczyć ze wzoru uproszczonego:

$$\log f = -\frac{1}{2} \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$\log f = -\frac{1}{2} \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,015} = -4,5 \cdot 0,12247 = -0,55$$

$\diamond$ współczynnik aktywności $f_{Al^{+++}} = 10^{-0,55} = 0,28$

Zadanie przykładowe:

Jakie będzie p_cH roztworu po zmieszaniu równych objętości HCl o $pH=3$ i NaOH o $pH = 11$?

Rozwiązanie:

- > jeżeli mocny kwas łączy się z mocną zasadą o takim samym stężeniu, to powstaje całkowicie zdysocjowana sól o $pH=7$ i mało zdysocjowana woda; a zatem w tym zadaniu musimy sprawdzić, czy w tych warunkach zachodzi reakcja zobojętnienia, czy też któryś z reagentów po reakcji pozostaje niezobojętniony, a wtedy to jego nieprzereagowana część będzie decydowała o wartości pH
- > obliczamy stężenie jonów wodorowych w kwasie o $pH = 3$
 $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} = 0,001M$ (stężenie kwasu ma tę samą wartość)
- > w zasadzie o $pH=11$ wartość $pOH = 14 - pH = 14 - 11 = 3$
czyli: $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3} = 0,001M$ (stężenie zasady ma tę samą wartość)
- > ponieważ objętości kwasu i zasady były jednakowe, to:
 - ❖ przy takich samych stężeniach HCl i NaOH zaszła reakcja zobojętnienia, czyli powstała sól (NaCl) tworzy obojętny roztwór o $p_cH=7,0$

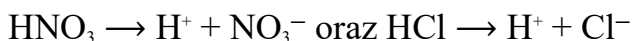
Zadanie przykładowe:

Zmieszano 200 cm^3 roztworu $0,4M$ HCl z $0,5\text{ dm}^3$ $0,15M$ HNO_3 .

Oblicz p_cH mieszaniny tych kwasów.

Rozwiązanie:

- > oba mocne kwasy ulegają całkowitej dysocjacji, więc końcowa liczba moli jonów wodorowych jest sumą liczby moli obu kwasów



- > $n_{HCl} = 0,2 \cdot 0,4 = 0,08\text{ mol } H^+$
- > $n_{HNO_3} = 0,5 \cdot 0,15 = 0,075\text{ mol } H^+$
- > razem w roztworze: $n_{H^+} = 0,08 + 0,075 = 0,155\text{ mol } H^+$
- > objętość końcowa roztworu: $V = 0,2 + 0,5 = 0,7\text{ dm}^3$
- > całkowite stężenie jonów H^+ po zmieszaniu obu roztworów:

$$[H^+] = \frac{0,155}{0,7} = 0,22\text{ mol/dm}^3$$

$$\text{❖ } p_cH = -\log 0,22 = 0,66$$

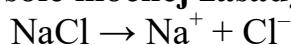
Hydroliza

Hydroliza polega na odwracalnej reakcji cząsteczek z wodą – w odróżnieniu od dysocjacji, która polega na rozpadzie cząsteczek na jony pod wpływem wody i jest nieodwracalna.

Hydroliza soli nieorganicznych to reakcja chemiczna zachodząca między jonami słabo zdysocjowanej wody i jonami dobrze zdysocjowanej soli słabego kwasu lub słabej zasady. W reakcji hydrolizy nie biorą udziału jony pochodzące od mocnych kwasów i mocnych zasad, które w środowisku wodnym nie oddają ani nie przyjmują protonów. Aby doszło do hydrolizy, sól musi być dobrze rozpuszczalna w wodzie.

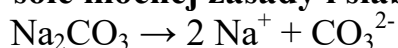
Przykłady reakcji różnych soli z wodą:

- **sole mocnej zasady i mocnego kwasu**

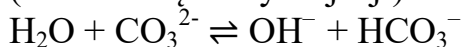


> mocne kwasy i zasady ulegają całkowitej dysocjacji i pozostają w formie jonów, które nie ulegają reakcji hydrolizy

- **sole mocnej zasady i słabego kwasu**

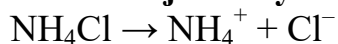


> ponieważ jon Na^+ pochodzi od mocnej zasady pozostanie w formie zdysocjowanej, natomiast jon CO_3^{2-} ulega dalszej reakcji z wodą (tzw. cofnięcie dysocjacji):

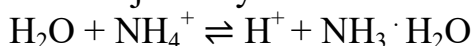


> reakcji z wodą uległ **anion**, więc jest to przykład **hydrolizy anionowej**

- **sole słabej zasady i mocnego kwasu**

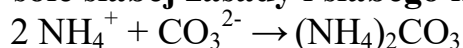


> ponieważ jon Cl^- pochodzi od mocnego kwasu pozostanie w formie zdysocjowanej, natomiast jon NH_4^+ ulega dalszej reakcji z wodą, gdyż pochodzi od słabej zasady:

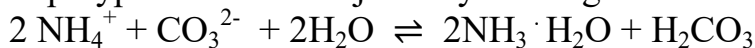


> reakcji z wodą uległ **kation**, więc jest to przykład **hydrolizy kationowej**

- **sole słabej zasady i słabego kwasu**



> w przypadku soli słabej zasady i słabego kwasu oba jony będą ulegały hydrolizie:



> jest to przykład **hydrolizy kationowo-anionowej**

Reakcja hydrolizy jest odwracalna, co oznaczamy w schemacie reakcji strzałką skierowaną w dwie strony.

W hydrolizie biorą udział jony pochodzące od słabych elektrolitów, a woda nie pełni już roli katalizatora, lecz jest substratem reakcji. Reakcje hydrolizy pozwalają zrozumieć na czym polega buforujące działanie roztworów słabych kwasów lub zasad oraz ich soli.

Stała hydrolizy (K_h), czyli stała równowagi procesu hydrolizy (tj. procesu odwrotnego do zobojętniania) wyraża stosunek stałej dysocjacji wody (K_w) do stałej dysocjacji kwasu (K_k) lub zasady (K_z) czyli składników hydrolizowanej soli.

Stała hydrolizy jest zależna:

- od temperatury (jest stała w stałej temperaturze, ponieważ iloczyn jonowy wody także zależy od temperatury)
- od rodzaju soli to znaczy, że im słabszy kwas (zasada), tym większa jest stała hydrolizy (K_h), a tym samym silniejsza jest ta hydroliza
- odwrotnie proporcjonalnie od stałej dysocjacji słabego kwasu

Stała hydrolizy nie zależy od stężenia soli.

Stopień hydrolizy (β) wskazuje, jaka część ogólnej liczby rozpuszczonych cząsteczek soli uległa hydrolizie, czyli jest to stosunek liczby cząsteczek zhydrolizowanych (n_h) do wszystkich cząsteczek w roztworze (n).

$$\beta = \frac{n_h}{n}$$

Stopień hydrolizy zależy od stężenia soli – zależności między tymi wartościami dla poszczególnych rodzajów soli ilustrują wzory:

- dla soli mocnej zasady i słabego kwasu:

$$K_h = \frac{K_w}{K_k}$$

$$(K_h = K_z)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_k \cdot c_s}}$$

} wzór uproszczony

- dla soli mocnego kwasu i słabej zasady:

$$K_h = \frac{K_w}{K_z}$$

$$(K_h = K_k)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_z \cdot c_s}}$$

} wzór uproszczony

- dla soli słabej zasady i słabego kwasu:

$$K_h = \frac{K_w}{K_k \cdot K_z}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_k \cdot K_z}}$$

} wzór uproszczony

K_h – stała hydrolizy

K_k – stała dysocjacji

słabego kwasu

K_w – stała dysocjacji wody

K_z – stała hydrolizy zasady

sprzężonej ze słabym

kwasem

c_s – stężenie soli

β – stopień hydrolizy

Uwaga: można spotkać oznaczenia stopnia hydrolizy literami: α_h lub γ

Zadanie przykładowe:

Oblicz stałą i stopień hydrolizy 0,05 M cyjanku potasu, jeżeli $K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

Rozwiązanie:

> stałą hydrolizy obliczamy ze wzoru:

$$K_h = \frac{K_{\text{wody}}}{K_{\text{kwasy}}} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

❖ **stała hydrolizy $K_h = 1,4 \cdot 10^{-5}$**

> stopień hydrolizy (β) obliczamy ze wzoru:

$$K_h = \beta^2 \cdot c_{\text{sol}}^{\text{sol}}$$

$$\beta^2 = \frac{K_h}{c_{\text{sol}}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{0,05} = 0,00028$$

$$\beta = \sqrt{0,00028} = 1,67 \cdot 10^{-2}$$

❖ **stopień hydrolizy $\beta = 1,67 \cdot 10^{-2}$**

Zadanie przykładowe:

Oblicz wartość pH, stężenie NH_3 oraz stopień hydrolizy 0,15M roztworu NH_4Cl ($\text{p}K_z = 4,75$).

Rozwiązanie:

> NH_4Cl to sól słabej zasady amoniakalnej ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i mocnego HCl , więc wartość pH obliczamy ze wzoru:

$$\text{pH} = 7 - 0,5 \text{p}K_z - 0,5 \log c = 7 - 2,375 + 0,41 = 5,035$$

❖ **pH roztworu wynosi 5,035**

> sól dysocjuje na jon $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$, więc stężenie amoniaku (NH_3) jest równe NH_4^+ i jest równe $[\text{H}^+]$, a zatem wystarczy obliczyć stężenie $[\text{H}^+]$ ze wzoru:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,035} = 9,2 \cdot 10^{-6}$$

❖ **stężenie amoniaku (NH_3) = $[\text{H}^+] = 9,2 \cdot 10^{-6}$**

> stopień hydrolizy NH_4Cl to stosunek jonów NH_4^+ do całkowitego stężenia soli:

$$\beta = \frac{9,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{0,15 \text{ M}} = 6,16 \cdot 10^{-5}$$

❖ **stopień hydrolizy $\beta = 6,16 \cdot 10^{-5}$**

Roztwory buforowe

Roztwory buforowe (**bufory**) posiadają zdolność utrzymania wartości pH mimo wprowadzenia do takiego roztworu pewnej liczby jonów H^+ lub OH^- . Jest to możliwe, ponieważ w skład buforu wchodzi składniki zdolne do wiązania wprowadzonych jonów, gdyż (zgodnie z teorią Brønsteda) bufor to mieszanina słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady lub słabej zasady i sprzężonego z nią kwasu. Każdy roztwór buforowy charakteryzuje określone pH, **siła jonowa** oraz **pojemność buforowa**.

- Jeżeli składnikami buforu są: słaby kwas i jego sól z mocną zasadą, to pH tego buforu można obliczyć ze wzoru:

$$pH = pK_k - \log \frac{c_{kwasu}}{\alpha \cdot c_{soli}}$$

c_{kwasu} – stężenie molowe kwasu
 c_{soli} – stężenie molowe soli
 α – stopień dysocjacji

- Jeżeli składnikami buforu są: słaba zasada i jej sól z mocnym kwasem, to wzór na pH ma postać :

$$pH = pK_w - pK_z - \log \frac{\alpha \cdot c_{soli}}{c_{zasady}}$$

- Jeżeli bufor utworzymy z soli kwasu fosforowego, wówczas pH obliczamy ze wzoru:

$$pH = pK_{II} - \log \frac{c_{kwasu}(NaH_2PO_4) \cdot f_1}{c_{soli}(Na_2HPO_4) \cdot f_2}$$

f_1 – współczynnik aktywności jonów $H_2PO_4^{-1}$
 f_2 – współczynnik aktywności jonów HPO_4^{-2}

Siłę jonową buforu obliczamy według wzoru na siłę jonową roztworu:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_{jon} \cdot z_{jon}^2$$

μ – siła jonowa
 c_{jon} – stężenie molowe jonu
 z – wartościowość jonu

Siła jonowa buforu musi uwzględniać wszystkie jony obecne w buforze i jest czasami utożsamiana ze stężeniem buforu, co jest błędem.

Pojemność buforowa to liczba moli mocnej zasady (NaOH) lub mocnego kwasu (HCl), która dodana do 1 dm³ buforu powoduje zmianę jego pH o 1 jednostkę.

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH}$$

Δn – liczba moli dodanego kwasu lub zasady
 ΔpH – zmiana pH po dodaniu kwasu lub zasady

Pojemność buforowa określa więc wrażliwość określonej ilości roztworu na dodawanie mocnego kwasu lub zasady – na przykład zmiana pH o 0,01 (ΔpH) po dodaniu 0,006 mola kwasu lub zasady (Δn) oznacza, że $\beta = 0,6$ mol.

Uwaga: literą β oznaczany jest również stopień hydrolizy (str. 28).

Pojemność buforowa zależy od stężenia składników buforu, jak również od stosunku stężeń tworzących go składników. Pojemność buforowa wzrasta wraz ze wzrostem stężenia buforu i maleje z jego rozcieńczeniem. Stosunek stężeń składników buforu warunkuje jego pojemność buforową względem kwasów i zasad – największą pojemność buforową uzyskamy wtedy, gdy oba składniki mają jednakowe stężenia molowe i wtedy pojemność buforową można obliczyć ze wzoru skróconego:

$$\beta = 0,58 \cdot c$$

β – pojemność buforowa

c – molowe stężenie buforu

Mechanizm działania buforu octanowego:



bufor octanowy o składzie:

- 0,1 mola CH_3COOH (słaby elektrolit, $pK=4,75$)
- 0,1 mola CH_3COONa (mocny elektrolit, $\alpha=100\%$)

pH tego buforu wynosi:

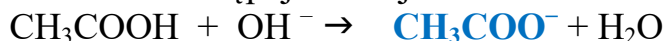
$$pH = pK - \log \frac{mole_{kwasu}}{mole_{soli}} = 4,75 - \log \frac{0,1}{0,1} = 4,75 - 0 = 4,75$$



dodajemy do buforu 0,01 mola NaOH



w buforze następuje reakcja:



- ubyło 0,01 mola kwasu
- przybyło 0,01 mola soli

pH buforu, po dodaniu zasady, wynosi:

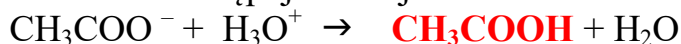
$$pH = pK - \log \frac{mole_{kwasu}}{mole_{soli}} = 4,75 - \log \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01} = 4,75 - \log \frac{0,09}{0,11} = 4,837$$



dodajemy do buforu 0,01 mola HCl



w buforze następuje reakcja:



- przybyło 0,01 mola kwasu
- ubyło 0,01 mola soli

pH buforu, po dodaniu kwasu, wynosi:

$$pH = pK - \log \frac{mole_{kwasu}}{mole_{soli}} = 4,75 - \log \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 4,75 - \log \frac{0,11}{0,09} = 4,663$$

Zadanie przykładowe:

Oblicz siłę jonową roztworu zawierającego w 0,5 dm³:

0,01 mola ZnCl₂ ; 0,02 mola Al₂(SO₄)₃ ; 0,04 mola AlCl₃ ; 0,03 mola Na₂SO₄.

Rozwiązanie:

> stężenia odnosimy do 1 dm³:

$$c_{\text{ZnCl}_2} = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ mol/dm}^3; \quad c_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ mol/dm}^3;$$

$$c_{\text{AlCl}_3} = 2 \cdot 0,04 = 0,08 \text{ mol/dm}^3; \quad c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 0,03 = 0,06 \text{ mol/dm}^3$$

$\text{ZnCl}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,02$	$[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 0,02 = 0,04$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot 0,04 = 0,08$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 3 \cdot 0,04 = 0,12$
$\text{AlCl}_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$	$[\text{Al}^{3+}] = 0,08$	$[\text{Cl}^-] = 3 \cdot 0,08 = 0,24$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0,06 = 0,12$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,06$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_{\text{jon}} \cdot z_{\text{jon}}^2$$

$$\mu = \frac{0,02 \cdot 2^2 + 0,16 \cdot 3^2 + 0,12 \cdot 1^2 + 0,28 \cdot (-1)^2 + 0,18 \cdot (-2)^2}{2}$$

$$\diamond \mu = 1,32 \text{ mol/dm}^3$$

Zadanie przykładowe:

Bufor octanowy ma pH = 6,0 ; stężenie kwasu octowego w tym buforze wynosi 0,17 mol/dm³ (pK = 4,76).

Oblicz stężenie (mol/dm³) octanu sodu w buforze.

Rozwiązanie:

$$\text{pH} = \text{pK}_k - \log \frac{c_{\text{kwasu}}}{c_{\text{soli}}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_k + \log \frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}}$$

$$6 = 4,76 + \log \frac{c_{\text{soli}}}{0,17} \quad \Rightarrow \quad \log \frac{c_{\text{soli}}}{0,17} = 6 - 4,76 = 1,24 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_{\text{soli}}}{0,17} = 10^{1,24} = 17,38$$

$$\frac{c_{\text{soli}}}{0,17} = 17,38 \Rightarrow c_{\text{soli}} = 0,17 \cdot 17,38 = 2,95$$

$$\diamond \text{ stężenie octanu sodu w buforze wynosi } 2,95 \text{ mol/dm}^3$$

Uwaga:

przygotowanie buforu o odpowiednim pH polega na obliczeniu właściwego stosunku molowego kwasu do soli (lub zasady do soli).

Zadanie przykładowe:

Miareczkowano 1 dm³ zasady amonowej (0,1M; pK_z = 4,76) kwasem solnym o stężeniu 0,1M.

- oblicz pH zasady przed miareczkowaniem
- oblicz pH roztworu po dodaniu 900 cm³ HCl

Rozwiązanie:

a) $pH = 14 - 0,5 (pK_z - \log c_z)$

$$pH = 14 - 0,5 (4,76 - \log 0,1) = 14 - 0,5 (4,76 + 1) = 14 - 2,88 = 11,12$$

❖ pH zasady wynosiło 11,12

- b) po dodaniu 900 cm³ 0,1M HCl do 1 dm³ 0,1M NH₄OH powstanie 900 cm³ 0,1M chlorku amonu i pozostanie 100 cm³ zasady, która nie weszła w reakcję, czyli mamy bufor zasadowy

$$pH = pK_w - pK_z - \log \frac{c_{soli}}{c_{zasady}}$$

$$pH = 14 - 4,76 - \log \frac{0,9 \cdot 0,1}{0,1 \cdot 0,1} = 9,24 - \log 9 = 9,24 - 0,95 = 8,29$$

> jeżeli reagenty mają jednakowe stężenia molowe, liczenie można uprościć i zamiast ilorazu stężeń podać stosunek objętości:

$$pH = 14 - 4,76 - \log \frac{900}{1000 - 900} = 9,24 - \log 9 = 9,24 - 0,95 = 8,29$$

❖ pH roztworu wynosi 8,29

Uwaga:

bufor można również uzyskać miareczkując słaby kwas (lub słabą zasadę) odpowiednio mocną zasadą (lub mocnym kwasem) ponieważ przed osiągnięciem punktu równoważnikowego miareczkowany roztwór będzie buforem – jego pH będzie się zmieniało podczas miareczkowania, co łatwo można obliczyć w każdym momencie miareczkowania.

Zadanie przykładowe:

Oblicz ile cm^3 $0,06\text{M Na}_2\text{HPO}_4$ znajduje się w 1 dm^3 buforu fosforanowego, w którym stężenie KH_2PO_4 wynosi $0,1\text{M}$; pH buforu wynosi $7,0$ ($\text{pK}_{\text{II}} = 7,22$).

Rozwiązanie:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{II}} - \log \frac{c_{\text{kwasu}}(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{c_{\text{solu}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{II}} + \log \frac{c_{\text{solu}}}{c_{\text{kwasu}}}$$

$$7,0 = 7,22 + \log \frac{c_{\text{solu}}}{c_{\text{kwasu}}} \quad \Rightarrow \quad \log \frac{c_{\text{solu}}}{c_{\text{kwasu}}} = -0,22 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_{\text{solu}}}{c_{\text{kwasu}}} = 10^{-0,22} = 0,6$$

> aby bufor miał $\text{pH}=7$, stosunek stężenia soli do stężenia kwasu musi wynosić $0,6$

> stężenia Na_2HPO_4 i KH_2PO_4 spełniają ten warunek ($\frac{0,06}{0,1} = 0,6$), jeżeli objętości Na_2HPO_4 i KH_2PO_4 są równe, czyli wynoszą po 500 cm^3

❖ w 1 dm^3 buforu znajduje się 500 cm^3 $0,06\text{M Na}_2\text{HPO}_4$

Zadanie przykładowe:

Do 150 cm^3 $0,4\text{M NH}_4\text{OH}$ ($\text{pK}_z = 4,75$) dodano 50 cm^3 $0,5\text{M HNO}_3$; następnie całość roztworu uzupełniono wodą do objętości 1 dm^3 . Oblicz pH uzyskanego roztworu.

Rozwiązanie:

$$150 \text{ cm}^3 = 0,15 \text{ dm}^3 \quad 50 \text{ cm}^3 = 0,05 \text{ dm}^3$$



$$0,15 \cdot 0,4\text{M} = 0,06 \quad 0,05 \cdot 0,5\text{M} = 0,025$$

➤ kwas przereagował w całości i powstała sól ($0,025$ mola);

➤ pozostało $0,035$ ($0,06 - 0,025$) mola zasady;

➤ uzyskano bufor :

NH_4OH	:	NH_4NO_3
$0,035 \text{ mola}$	:	$0,025 \text{ mola}$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_z - \log \frac{c_{\text{solu}}}{c_{\text{zasady}}}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \log \frac{0,025}{0,035} = 14 - 4,75 - (-0,146) = 9,396$$

❖ $\text{pH} = 9,396 \approx 9,4$

Zadanie przykładowe:

Do 100 cm³ 0,2 M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego (pK= 4,73) o stężeniu 0,16 mol/dm³ i roztworu octanu sodu o stężeniu 0,04 mol/dm³ dodano 1 cm³ HCl o stężeniu 0,9 mol/dm³.

Oblicz pojemność buforową (β) wobec HCl.

Rozwiązanie:

> jeśli w 1000 cm³ znajduje się 0,9 mola HCl, to w 1 cm³ jest 0,0009 mola HCl.

> do 100 cm³ buforu dodano 1 cm³ HCl (0,0009 mola HCl)

objętość buforu = 101 cm³

> $\Delta c_{\text{HCl}} = 0,0009 \text{ mol}/101 \text{ cm}^3 = 0,0089 \text{ mol}/1000 \text{ cm}^3$

$\Delta c_{\text{HCl}} = 0,0089 \text{ mol/dm}^3$

> w 100 cm³ buforu jest 0,004 mola CH₃COONa oraz 0,016 mola CH₃COOH

pH buforu przed dodaniem HCl:

$$pH = pK + \log \frac{c_{\text{sol}}}{c_{\text{kwasu}}} = 4,73 + \log \frac{0,004}{0,016} = 4,73 - 0,60 = 4,13$$

pH buforu po dodaniu HCl:

$$pH = pK + \log \frac{c_{\text{sol}} - c_{\text{kw.dodanego}}}{c_{\text{kwasu}} + c_{\text{kw.dodanego}}} = 4,73 + \log \frac{0,004 - 0,0009}{0,016 + 0,0009} = 4,73 + \log \frac{0,0031}{0,0169} = 4,73 - 0,74 = 3,99$$

$$\Delta pH = 4,13 - 3,99 = 0,14$$

$$\beta = \frac{\Delta c}{\Delta pH} = \frac{0,0089}{0,14} = 0,064$$

$$\beta = 0,064$$

Absorpcjometria to jedna z metod analizy spektralnej, opierająca się na oddziaływaniu promieniowania z materią. Metoda polega na pomiarze natężenia promieniowania elektromagnetycznego, przechodzącego przez badany związek chemiczny, który jest rozpuszczony w roztworze. Promieniowanie elektromagnetyczne przechodzące przez dany ośrodek (związek chemiczny) może ulec odbiciu, rozproszeniu, przejściu przez materię bez mierzalnego efektu oraz absorpcji. Zarówno zjawiska odbicia jak i rozproszenia mogą zostać wyeliminowane podczas porównywania próbki badanej z próbką kontrolną (roztwór bez badanej cząsteczki), natomiast warunkiem koniecznym dokonania pomiaru jest wystąpienie zjawiska absorpcji. **Absorpcja** polega na wykorzystaniu przejścia energetycznego, zachodzącego w cząsteczce pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, widzialnego lub podczerwieni.

Absorbancja (A ; oznaczana również jako ABS ; D – *gęstość optyczna* lub

E – *ekstynkcja*) jest to współczynnik absorpcji (pochłaniania) światła, stosowany w spektrofotometrii do oznaczania stężenia substancji w roztworze. Absorbancja jest funkcją liczby cząsteczek absorbujących promieniowanie, znajdujących się na drodze promienia świetlnego, jest więc wprost proporcjonalna do stężenia roztworu (c) i drogi optycznej (l). Absorbancję wyrażamy wzorem:

$$A = \log \frac{I_0}{I_s}$$

A – absorbancja (wynik pomiaru, liczba bezwymiarowa)
 I_0 – natężenie światła padającego na próbę
 I_s – natężenie światła po przejściu przez próbę

Absorbancję matematycznie opisuje prawo Lamberta-Beera, które w postaci algebraicznej przyjmuje postać:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{lub} \quad A = k \cdot l \cdot c$$

A – absorbancja (wynik pomiaru, liczba bezwymiarowa)

ε – molowy współczynnik absorpcji, który określa wielkość absorbancji, jaką daje roztwór badanej substancji o stężeniu 1M na drodze optycznej 1cm

l – **droga optyczna (grubość kuwety pomiarowej w cm)**

c – stężenie badanej substancji (w mol/dm³)

k – współczynnik absorpcji charakteryzujący substancję pochłaniającą światło

Jednostką molowego współczynnika absorpcji jest: dm³ · mol⁻¹ · cm⁻¹.

Molowy współczynnik absorpcji możemy również obliczyć na podstawie stężenia masowego, pod warunkiem, że znamy masę molową badanej substancji, a stężenie wyrazimy w mikrogramach/cm³.

$$\varepsilon = \frac{A \cdot 1000 \cdot \text{masa}_{(g/mol)}}{c_{(\mu g/cm^3)} \cdot l_{(cm)}} (dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$$

W określaniu stężenia masowo – objętościowego badanej substancji bardzo przydatny jest również **właściwy współczynnik absorpcji** (α) oraz **absorbancja właściwa** (A_{wt}). Zależności między tymi wielkościami są wyrażone wzorami:

$\alpha = \frac{\varepsilon}{\text{masa}_{(g/mol)}}$	α – właściwy współczynnik absorpcji dla roztworów o stężeniu wyrażonym w gramach/dm ³ (pomiar na drodze optycznej 1 cm)
$A_{wt} = \frac{\varepsilon}{\text{masa}_{(g/mol)} \cdot 1000}$	ε – molowy współczynnik absorpcji (<i>epsilon</i>), czyli wartość absorbancji, jaką daje roztwór o stężeniu 1 mol/dm ³ , na drodze optycznej 1 cm
$A_{wt} = \frac{\alpha}{1000}$	c – stężenie
$A_{wt} = \frac{A}{c_{(\mu g/cm^3)} \cdot l_{(cm)}}$	l – droga optyczna (cm) naczynia pomiarowego (kuwety)

Prawo addytywności absorbancji mówi, że absorbancja mieszaniny n składników jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników, co zapisujemy wzorem:

$$A = (\varepsilon_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot c_2 + \varepsilon_3 \cdot c_3 \dots + \varepsilon_n \cdot c_n) \cdot l$$

Dopełnieniem absorbancji jest **transmitancja** (T) – jest to stosunek natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę (I_s) do natężenia promieniowania padającego na próbkę (I_0), równego natężeniu promieniowania przechodzącego przez próbę kontrolną. Transmitancję nazywa się również przepuszczalnością – jest to wielkość, która pokazuje, jaka część promieniowania zostaje przepuszczona przez badaną substancję.

$T = \frac{I_s}{I_0}$	T – współczynnik transmitancji I_s – natężenie światła po przejściu przez próbkę I_0 – natężenie światła padającego na próbkę
-----------------------	---

Transmitancja jest zależna od :

- stężenia substancji (przez którą światło przenika) – w roztworze, w którym występuje zjawisko absorpcji
- grubości warstwy roztworu absorbującego, czyli drogi jaką światło musi pokonać w roztworze

Wartość transmitancji nie jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu !

Wartość transmitancji wyrażana jest w ułamku dziesiętnym lub w procentach:

$$T\% = T \cdot 100\%$$

Zależności między absorbancją a transmitancją przedstawiają wzory:

$$T = 10^{-A}$$

$$A = -\log T$$

$$A = 2 - \log T\%$$

Zadanie przykładowe:

Nukleotyd (o właściwym współczynniku absorpcji $\alpha = 100$) daje w roztworze o stężeniu 10^{-4} M absorbancję $A(260 \text{ nm}, 1 \text{ cm}) = 1,0$.

Oblicz:

- wartość molowego współczynnika absorpcji
- masę molową nukleotydu
- wartość absorbancji dla roztworu tego nukleotydu o stężeniu $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ w 1 cm kuwecie, przy 260 nm.

Rozwiązanie:

- a) w zadaniu podano wartość absorbancji dla stężenia molowego, więc możemy obliczyć wartość molowego współczynnika absorpcji (ε):

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c_{(\text{mol} / \text{dm}^3)} = 1,0$$

$$\varepsilon = \frac{1,0}{l \cdot c} = \frac{1,0}{1 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,0}{0,0001} = 10000$$

❖ wartość molowego współczynnika absorpcji $\varepsilon = 10000$

- b) znając wartość molowego współczynnika absorpcji oraz wartość właściwego współczynnika absorpcji obliczamy masę molową nukleotydu:

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\text{masa}_{(\text{g} / \text{mol})}} = 100$$

$$\text{masa}_{(\text{g} / \text{mol})} = \frac{\varepsilon}{100} = \frac{10000}{100} = 100 \text{ g} / \text{mol}$$

❖ masa molowa nukleotydu wynosi 100g/mol

- c) korzystamy ze wzoru, który umożliwia przeliczenie absorbancji ze stężenia molowego na stężenie wyrażone w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$:

$$\varepsilon = \frac{A \cdot 1000 \cdot \text{masa}_{(\text{g} / \text{mol})}}{c_{(\text{mg} / \text{cm}^3)} \cdot l_{(\text{cm})}} = 10000$$

$$\frac{A \cdot 1000 \cdot 100}{5 \cdot 1} = 10000$$

$$A = \frac{10000 \cdot 5}{100000} = 0,5$$

❖ wartość absorbancji $A = 0,5$

Zadanie przykładowe:

Otrzymano preparat oczyszczonej albuminy w roztworze o objętości 100 cm^3 .

Absorbancja tego roztworu jest niemierzalna przy 280 nm w 1 cm kuwecie, więc pobrano $0,1\text{ cm}^3$ roztworu albuminy i po uzupełnieniu $0,9\%$ NaCl do objętości 2 cm^3 zmierzono absorbancję w 5 cm kuwecie – wartość absorbancji wyniosła $1,0$.

Oblicz ile miligramów albuminy zawiera preparat o objętości 100 cm^3 .

Absorbancja dla wzorca albuminy o stężeniu $0,5\text{ mg/cm}^3$ $A(280\text{ nm}, 1\text{ cm}) = 1,0$.

Rozwiązanie:

> jeżeli absorbancja zmierzona w 5 cm kuwecie wynosi $1,0$, to wartość absorbancji w 1 cm kuwecie wynosi $1,0 : 5 = 0,2$

> stężenie albuminy w rozcieńczonym roztworze wyliczamy z proporcji:

$$A = 1,0 \rightarrow \text{stężenie} = 0,5\text{ mg/cm}^3$$

$$A = 0,2 \rightarrow \text{stężenie} = x$$

$$x = \frac{0,2 \cdot 0,5}{1} = 0,1\text{ mg/cm}^3 \text{ (stężenie roztworu rozcieńczonego)}$$

> obliczamy rozcieńczenie roztworu:

objętość końcowa roztworu wynosi 2 cm^3

objętość początkowa roztworu wynosi $0,1\text{ cm}^3$

$$R = \frac{2\text{ cm}^3}{0,1\text{ cm}^3} = 20$$

> stężenie roztworu wyjściowego wynosi $0,1 \cdot 20 = 2\text{ mg/cm}^3$

> obliczamy zawartość albuminy w 100 cm^3 roztworu:

$$2\text{ mg/cm}^3 \cdot 100\text{ cm}^3 = \mathbf{200\text{ mg}}$$

❖ preparat zawiera **200 mg albuminy**

Zadanie przykładowe:

Ile razy należy rozcieńczyć wodą barwnik, którego roztwór posiada absorbancję $A = 1,2$ w 3 cm kuwecie, aby uzyskać roztwór barwnika o transmitancji $T = 80\%$ w 1 cm kuwecie ?

Rozwiązanie:

> absorbancja początkowa w 3 cm kuwecie wynosi $1,2$

→ wartość absorbancji w 1 cm kuwecie wynosi $1,2 : 3 = 0,4$

> obliczamy absorbancję końcową:

$$A = 2 - \log 80 = 2 - 1,9 = 0,1$$

> obliczamy rozcieńczenie:

$$R = \frac{A_p}{A_k} = \frac{0,4}{0,1} = 4$$

❖ barwnik należy rozcieńczyć czterokrotnie
(1 objętość barwnika + 3 objętości wody)

Zadanie przykładowe:

Zmieszano 3 objętości roztworu barwnika o $T = 50\%$ z 9 objętościami barwnika o nieznanej transmitancji i uzyskano barwny roztwór o $T = 37\%$.

Oblicz transmitancję ($T\%$) roztworu barwnika, którego transmitancja nie była znana.

Rozwiązanie:

> obliczamy absorbancję dla roztworu barwnika o transmitancji $T = 50\%$:

$$A = 2 - \log T = 2 - \log 50 = 2 - 1,7 = 0,3$$

> obliczamy absorbancję dla roztworu barwnika o transmitancji $T = 37\%$:

$$A = 2 - \log T = 2 - \log 37 = 2 - 1,57 = 0,43$$

> korzystamy z prawa addytywności, oznaczając absorbancję roztworu o nieznanej transmitancji jako x

$$3 \cdot 0,3 + 9 \cdot x = 12 \cdot 0,43$$

$$0,9 + 9x = 5,16$$

$$9x = 5,16 - 0,9 = 4,26$$

$$x = 0,47$$

> wartość absorbancji roztworu o nieznanej transmitancji wynosi 0,47

> obliczamy transmitancję, korzystając ze wzoru:

$$T = 10^{-A}$$

$$T = 10^{-0,47} = 0,3388 \approx 0,34 \text{ tj. } 34\%$$

❖ transmitancja roztworu barwnika $T\% = 34\%$

Zadanie przykładowe:

Do $3,5 \text{ cm}^3$ roztworu ATP o nieznanym stężeniu molowym dodano $1,5 \text{ cm}^3$ wody i 5 cm^3 odczynnika stabilizującego.

Pomiar absorbancji wykazał $A(260 \text{ nm}, 1 \text{ cm}) = 0,7$. Jako próbę wzorcową użyto $2,5 \text{ cm}^3$ 50 mM roztworu ATP, który po dodaniu 5 cm^3 odczynnika stabilizującego oraz $2,5 \text{ cm}^3$ wody wykazał $A(260 \text{ nm}, 1 \text{ cm}) = 1,25$.

Oblicz stężenie ATP (milimol/ dm^3) w badanym roztworze.

Rozwiązanie:

> obliczamy wartość absorbancji dla 1 cm^3 roztworu:

$$\text{absorbancja w próbce badanej } A = 0,7 : 3,5 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} = 0,2$$

$$\text{absorbancja w próbce wzorcowej } A = 1,25 : 2,5 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} = 0,5$$

> stężenie ATP w badanym roztworze wyliczamy z proporcji:

$$A = 0,5 \rightarrow \text{stężenie} = 50 \text{ milimol/ dm}^3$$

$$A = 0,2 \rightarrow \text{stężenie} = x$$

$$x = \frac{0,2 \cdot 50}{0,5} = 20$$

❖ stężenie ATP w badanym roztworze wynosi 20 milimol/ dm^3

Jednostki SI

Układ SI powstał w 1960 roku na XI Generalnej Konferencji Miar i Wag w Paryżu i obowiązuje w wielu państwach, również w Polsce – punktem wyjścia dla układu jednostek są jednostki podstawowe.

Nie da się jednej jednostki podstawowej otrzymać z innej jednostki podstawowej za pomocą jakiegoś wzoru.

symbol	nazwa	określenie
A	amper	natężenie prądu elektrycznego
K	kelwin*	temperatura
s	sekunda	czas
m	metr	długość
kg	kilogram	masa
cd	kandela	światłość źródła światła
mol	mol**	liczność materii

* temperatura podana w kelwinach (K) jest równa temperaturze podanej w stopniach Celsjusza (°C) plus 273,15:

Skala Kelvina (K – kelwin)	Skala Celsjusza (°C – stopień Celsjusza)	
0 K	– 273,15 °C	zero bezwzględne
273,15 K	0 °C	temperatura zamarzania wody
294,15 K	21 °C	temperatura pokojowa
373,15 K	100 °C	temperatura wrzenia wody

uwaga: w skali Kelvina nie używa się określenia „stopień”

** stała fizyczna, liczbowo równa liczbie atomów, cząsteczek lub innych cząstek materii zawartych w jednym molu tej materii została nazwana **stałą Avogadra** i oznaczana jest jako N_A

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

objętość molowa gazu wynosi 22,4 dm³

Zamiana jednostek objętości o tej samej wielkości

jednostka	mnożnik przy przeliczaniu na:			
	m^3	dm^3	cm^3	mm^3
1 m^3	1	10^3	10^6	10^9
1 dm^3	$\frac{1}{10^3}$	1	10^3	10^6
1 cm^3	$\frac{1}{10^6}$	$\frac{1}{10^3}$	1	10^3
1 mm^3	$\frac{1}{10^9}$	$\frac{1}{10^6}$	$\frac{1}{10^3}$	1

Przedrostki do tworzenia jednostek wielokrotnych i podwielokrotnych

przedrostek		wielokrotność / podwielokrotność
eksa	E	$10^{18}=1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$
peta	P	$10^{15}=1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$
tera	T	$10^{12}=1\ 000\ 000\ 000\ 000$
giga	G	$10^9=1\ 000\ 000\ 000$
mega	M	$10^6=1\ 000\ 000$
kilo	k	$10^3=1\ 000$
hekto	h	$10^2=100$
deka	da	$10^1=10$
-	-	$10^0=1$
decy	d	$10^{-1}=0,1$
centy	c	$10^{-2}=0,01$
mili	m	$10^{-3}=0,001$
mikro	μ	$10^{-6}=0,000\ 001$
nano	n	$10^{-9}=0,000\ 000\ 001$
piko	p	$10^{-12}=0,000\ 000\ 000\ 001$
femto	f	$10^{-15}=0,000\ 000\ 000\ 000\ 001$
atto	a	$10^{-18}=0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001$

Podstawowe wzory matematyczne

- logarytmowanie:**

jeżeli mamy zależność: $a^b = c$

to znając a oraz c , szukamy takiego b , które spełni równanie – zapisujemy to:

$$b = \log_a c$$

i odczytujemy jako: **b równe jest logarytmowi z c przy podstawie a**

➤ **logarytm jest funkcją odwrotną do potęgowania**

➤ a we wzorze jest nazywane podstawą logarytmu, logarytm może mieć dowolną podstawę, różną od 1; jeżeli podstawą logarytmu jest liczba 10, jest to logarytm dziesiętny i zapisujemy go jako $\log c$ (bez wpisywania podstawy)

$$\log_{10} c = \log c$$

- logarytmy dziesiętne – podstawowe wzory:**

$\log 1 = 0$	$\log 10 = 1$	$\log 10^{\pm p} = \pm p$
$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$	$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$	
$\log \sqrt[r]{a} = \frac{1}{r} \cdot \log a$	$\log \frac{1}{a} = -\log a$	
$\log \sqrt{a} = \frac{1}{2} \cdot \log a$	$\log a^p = p \cdot \log a$	
$\log \sqrt[r]{a^p} = \frac{p}{r} \cdot \log a$	$\log(n \cdot 10^p) = \log n + p$	
$\log \sqrt{a^p} = \frac{p}{2} \cdot \log a$	$\log \frac{n}{10^p} = \log n - p$	

- potęgowanie – wzory:**

$a^m \cdot a^n = a^{m+n}$	} dla $m > n$ oraz $a \neq 0$
$\frac{a^m}{a^n} = a^{m-n}$	
$(a^m)^n = a^{m \cdot n}$	
$(a \cdot b)^m = a^m \cdot b^m$	} dla $b \neq 0$
$\left(\frac{a}{b}\right)^m = \frac{a^m}{b^m}$	

Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadania do samodzielnego rozwiązania:

1.	Oblicz: a) ile gramów wody jest w 2 dm³ roztworu kwasu octowego (60,05 g/mol; c = 1,685M; d = 1,012 g/cm³) ? b) jakie jest stężenie molalne (mol/kg) tego kwasu ?
2.	Roztwór składa się z trzech substancji, których stężenie wyrażono w ułamku molowym (κ): ➤ benzen (78,11 g/mol; κ = 0,02) ➤ aceton (58,08 g/mol; κ = 0,08) ➤ etanol (46,07 g/mol; κ = 0,90) Podaj skład tego roztworu w procentach masowych (%m/m).
3.	Oblicz stężenie molowe soli BaCl₂ (208,2 g/mol), jeżeli 24% roztwór tej soli ma gęstość 1,253 g/cm³.
4.	Do 1 dm³ NaOH (40 g/mol; c = 80%; d = 1,4 g/cm³) dodawano wodę do momentu, aż roztwór osiągnął stężenie 4M. Oblicz: a) ile dm³ wody dodano ? b) jaka jest gęstość 4M NaOH ?
5.	Reakcja żelaza z kwasem solnym przebiega według schematu: $2\text{Fe} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ Do 1 dm³ 1M HCl dodano 14 g żelaza (56 g/mol) i reakcja przebiegła ze 100% wydajnością. Oblicz: a) ile gramów FeCl₃ (162,5 g/mol) powstało w tej reakcji b) ile dm³ wodoru wydzieliło się w reakcji c) jakie jest p_cH roztworu po reakcji
6.	Reakcja otrzymywania heksahydratu chlorku wapnia (CaCl₂ · 6H₂O; 219 g/mol) przebiega według schematu: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ Oblicz ile gramów CaCO₃ (100 g/mol) oraz ile cm³ HCl (36,5 g/mol; c = 36%; d = 1,18 g/cm³) należy użyć, aby otrzymać 50 g heksahydratu chlorku wapnia.

Zadania do samodzielnego rozwiązania

7.	Dysponujemy kwasem solnym (36,5 g/mol; $d = 1,087 \text{ g/cm}^3$) o stężeniu wyrażonym w ułamku molowym $\kappa = 0,0978$. Oblicz w jakiej objętości (cm^3) tego roztworu znajduje się 100 g czystego HCl.
8.	Ile dm^3 wody należy dodać do 1 dm^3 KOH ($c = 50\%$; $d = 1,45 \text{ g/cm}^3$), aby uzyskać roztwór KOH o stężeniu 22% i jaka będzie gęstość roztworu po dodaniu wody.
9.	Roztwór NaOH (40 g/mol; $c = 0,4\%$; $d = 1,0 \text{ g/cm}^3$) rozcieńczono wodą w stosunku objętościowym 1 : 3. Oblicz pH roztworu przed i po rozcieńczeniu.
10.	Oblicz ile dm^3 wodoru wydzielili się po reakcji 10 g cynku (65,38 g/mol) z 1 dm^3 0,5M HCl i jaka będzie wartość pH po reakcji (wydajność 100%).
11.	Oblicz ile m^3 tlenu zużywa się w reakcji całkowitego spalania 1 tony węgla (12 g/mol).
12.	Do 750 cm^3 0,1M słabej zasady BOH ($\text{pK}_z = 4,0$) dodano 250 cm^3 0,2M słabego kwasu (HA; $\text{pK}_k = 4,0$) i po reakcji całość uzupełniono wodą do objętości 10 dm^3 . Oblicz pH roztworu po reakcji oraz pH roztworu po dodaniu wody.
13.	Oblicz pH roztworu, który powstał po reakcji 3 dm^3 0,4M NH_4OH ($\text{pK}_z = 4,76$) z 1 dm^3 0,5M HNO_3 .
14.	Odważono 210 g K_2HPO_4 (174 g/mol) oraz 204 g KH_2PO_4 (136 g/mol), a następnie oba fosforany rozpuszczono w wodzie i uzyskano roztwór o objętości 10 dm^3 oraz $\text{p}_a\text{H} = 7,14$. Oblicz p_cH roztworu oraz współczynnik aktywności jonów wodorowych (f_{H^+}). Stała dysocjacji drugiego stopnia $K_{\text{II}} = 6 \cdot 10^{-8}$.
15.	Do 250 cm^3 słabego kwasu HA ($c = 0,2\text{M}$; $\text{pK}_k = 5,0$) dodano 10 cm^3 0,2M KOH. Oblicz pH kwasu przed dodaniem KOH oraz pH roztworu po dodaniu KOH.
16.	Oblicz absorbancję dla barwnika o stężeniu 5 ppm, jeżeli absorbancja właściwa wynosi 0,5 w 5 cm kuwecie.

17.	Przygotowano roztwór do rozpuszczenia nukleotydu o składzie: 2 cm ³ 0,1M NaOH; 2 cm ³ 0,15M NaCl; 2 cm ³ wody i w tym roztworze rozpuszczono 0,5 mg nukleotydu (640 g/mol). Po rozpuszczeniu nukleotydu absorbancja roztworu wynosiła 0,9 w 0,5 cm kuwecie. Oblicz molowy współczynnik absorpcji (ϵ) nukleotydu.
18.	W jakich proporcjach objętościowych (cm ³) należy mieszać 0,1M HCl ; roztwór barwnika o T = 15,85% i wodę, aby uzyskać roztwór o pH = 2,0 i absorbancji barwnika A = 0,4 ?
19.	Roztwór polinukleotydu o stężeniu 50 mg/dm ³ daje A(260 nm; 0,5 cm) = 1,2. Oblicz właściwy współczynnik absorpcji (α).
20.	Metanолоwый roztwór barwnika o stężeniu wyrażonym w ułamku molowym $\kappa = 0,1$ posiada gęstość 0,8 g/cm ³ i niemierzalną absorbancję. Oblicz absorbancję tego roztworu w 1 cm kuwecie, jeżeli metanолоwый roztwór tego samego barwnika o stężeniu 10 ⁻⁵ M posiada A(525 nm; 1 cm) = 0,1. Dane pomocnicze: barwnik – 90 g/mol; metanol – 32 g/mol.
21.	Barwny roztwór wykazuje T = 8% w 1 cm kuwecie. Oblicz absorbancję w 2 cm kuwecie, jeżeli roztwór rozcieńczymy wodą w stosunku objętościowym 1:1,5 .
22.	Absorbancja polinukleotydu o stężeniu 0,5 µg/cm ³ A(260 nm; 2 cm) = 0,324. Oblicz absorbancję (260 nm; 0,5 cm) jeżeli 10 mg polinukleotydu rozpuścimy w 150 cm ³ wody.
23.	Spektrofotometr jest w stanie wykryć barwnik (222 g/mol) przy odczycie absorbancji A = 0,02. Barwnik posiada molowy współczynnik absorpcji $\epsilon = 4,9 \cdot 10^4$. Jakie jest minimalne stężenie barwnika (ppm), które możemy wykryć spektrofotometrycznie w 1 cm kuwecie ?
24.	Do 2,5 cm ³ ATP o nieznanym stężeniu molowym dodano 0,5 cm ³ wody oraz 7 cm ³ odczynnika stabilizującego pomiar. Absorbancja tego roztworu (260 nm; 1 cm) wynosi 0,35. Absorbancja próby wzorcowej, która zawiera 1,5 cm ³ roztworu ATP o stężeniu 30 milimoli (mM), 7 cm ³ odczynnika stabilizującego oraz 1,5 cm ³ wody, wynosi 0,9 w 1cm kuwecie. Oblicz stężenie milimolowe ATP w badanym roztworze.

Odpowiedzi do zadań samodzielnie rozwiązywanych:

nr zadania	odpowiedź
1.	a) masa wody = 1821,63 g b) $c = 1,85 \text{ mol/kg}$
2.	benzen : 3,277 % aceton : 9,746 % etanol : 86,979 %
3.	stężenie molowe = 1,44M
4.	a) dodano 6 dm^3 wody b) $d = 1,057 \text{ g/cm}^3$
5.	a) masa $\text{FeCl}_3 = 40,6 \text{ g}$ b) objętość wydzielonego wodoru = $8,4 \text{ dm}^3$ c) $p_c\text{H} = 0,6$
6.	należy użyć 22,83 g CaCO_3 oraz $39,2 \text{ cm}^3$ HCl
7.	$V = 511 \text{ cm}^3$
8.	$d_{\text{końcowa}} = 1,158 \text{ g/cm}^3$
9.	przed rozcieńczeniem $\text{pH} = 13$ po rozcieńczeniu $\text{pH} = 12,4$
10.	objętość wydzielonego wodoru = $3,4 \text{ dm}^3$ po reakcji $\text{pH} = 0,712$
11.	objętość tlenu = $1866,7 \text{ m}^3$
12.	po reakcji $\text{pH} = 11,2$ po dodaniu wody $\text{pH} = 10,7$
13.	$\text{pH} = 9,4$
14.	$p_c\text{H} = 7,123$ $f_{\text{H}^+} = 0,96$
15.	przed dodaniem KOH $\text{pH} = 3,15$ po dodaniu KOH pH (buforu) = 3,62
16.	$A = 12,5$
17.	$\varepsilon = 13829 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
18.	należy zmieszać 1 cm^3 HCl + 5 cm^3 roztworu barwnika + 4 cm^3 wody
19.	$\alpha = 48$
20.	$A = 21160$
21.	$A = 0,88$
22.	$A = 10,8$
23.	minimalne stężenie barwnika = 0,09 ppm
24.	stężenie ATP = 7 mM

Literatura:

Chmielewski P., Jezierski A. *Słownik chemiczny*, Wydawnictwo Europa, Wrocław 2003

Cygański A., Ptaszyński B., Krystek J. *Obliczenia w chemii analitycznej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000

Kryściak J. *Chemiczna analiza instrumentalna*, PZWL, Warszawa 1999

Lautenschläger K.H., W.Schröter, A.Wanninger *Nowoczesne kompendium chemii*, PWN, Warszawa 2007

Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. *Podstawy chemii analitycznej 2*, PWN, Warszawa 2007

Zgirski A., ; Roman Gondko R. *Obliczenia biochemiczne*, PWN, Warszawa 2010

Skorowidz :

A

absorbancja 36
absorbancja właściwa 37
absorpcja 36
absorpcjometria 36
addytywności absorbancji prawo 37
aktywność jonów 13, 18
Arrheniusa teoria 14
Avogadra stała 41

B

Brønsteda i Lowry'ego teoria 14
bufory (roztwory buforowe) 30

C

Celsjusza skala 41

D

droga optyczna 36
dysocjacja elektrolityczna 12

E

ekstynkcja 36

G

gęstość optyczna 36
gęstość roztworu 2
gramorównoważnik (chemiczny) 9

H

hydroliza 14, 27

I

iloczyn jonowy wody 15

K

Kelvina skala 41

L

Lamberta - Beera prawo 36
Lewisa teoria 14
logarytm 43

M

masa właściwa 2
molalność (molality) 8

N

naważka 8

O

objętość molowa gazu 41
Ostwalda prawo rozcieńczeń 17

P

pH roztworów 15, 16, 19, 20
płaszcz hydratacyjny 1, 12
pojemność buforowa 30
ppm (parts per million) 7
procent molowy 10

R

rozpuszczalnik 1
rozpuszczalnik niepolarny 1
rozpuszczalnik polarny 1
roztwór 1
roztwór doskonały (idealny) 1
roztwór koloidalny 1
roztwór rzeczywisty (właściwy) 1

S

SI (układ, jednostki) 41
siła jonowa 13, 18, 19, 30
stała dysocjacji elektrolitycznej 12, 17
stała hydrolizy 28
stężenie jonów 18
stężenie masowe 2
stężenie molalne 8
stężenie molowe (molarne) 2, 8
stężenie normalne 9
stężenie procentowe 2
stężenie procentowe masowe 2
stężenie procentowe masowo - objętościowe 2
stężenie procentowe objętościowe 2
stężenie roztworu 2
stopień dysocjacji elektrolitycznej 12, 16
stopień hydrolizy 28

T

termodynamiczna stała dysocjacji 17
transmitancja 37

U

ułamek molowy 10

W

wal (val, eq) 9
współczynnik absorpcji molowej 36
współczynnik absorpcji właściwy 37
współczynnik aktywności jonów 13, 16, 19
wykładnik stężenia jonów wodorowych (pH) 15