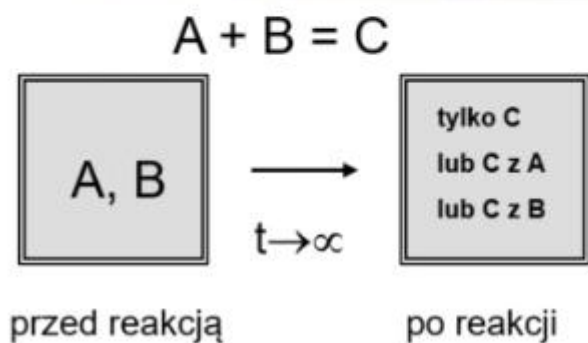
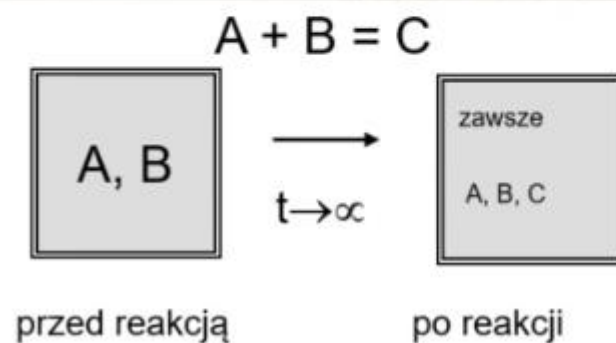


## Równowaga chemiczna



**Reakcje nieodwracalne** bieżą aż do wyczerpania przynajmniej jednego z substratów. Zostaje tylko ten substrat, który był w nadmiarze.



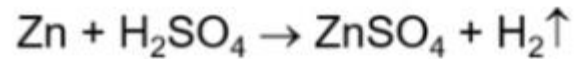
W **reakcjach odwracalnych** żaden z substratów nie ulega wyczerpaniu. Powstają produkty, których masa już nie zwiększa się z upływem czasu, mimo, że wszystkie substraty są nadal obecne.

Masy otrzymanych produktów nie można obliczyć wprost ze stechiometrii. Są one zawsze mniejsze, niż gdyby reakcja była nieodwracalna.

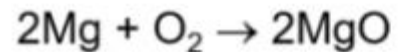


### Reakcje nieodwracalne

- rozpuszczanie metalu w kwasie

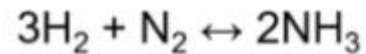


- spalanie wiórek magnezu

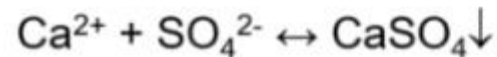


### Reakcje odwracalne

- synteza amoniaku



- wytrącanie osadu  $\text{CaSO}_4$  w reakcji pomiędzy jonami w roztworach wodnych



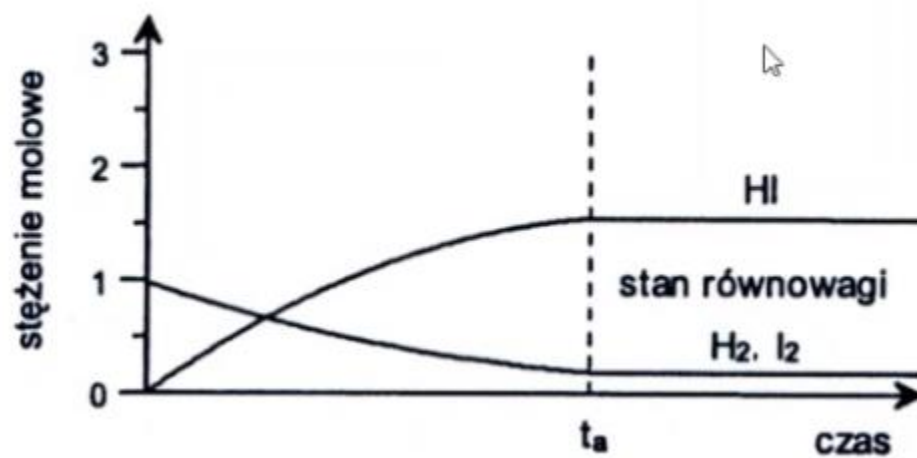
## Stan równowagi chemicznej $H_2 + I_2 = 2HI$

Stan początkowy (a)

$$c_{H_2}^0 = 1 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{I_2}^0 = 1 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{HI}^0 = 0.$$

Na rysunku po pewnym czasie  $t_a$  stężenia osiągają stałe wartości równe:

$$c_{H_2} = 0,2279 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{I_2} = 0,2279 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{HI} = 1,5442 \text{ mol/dm}^3.$$



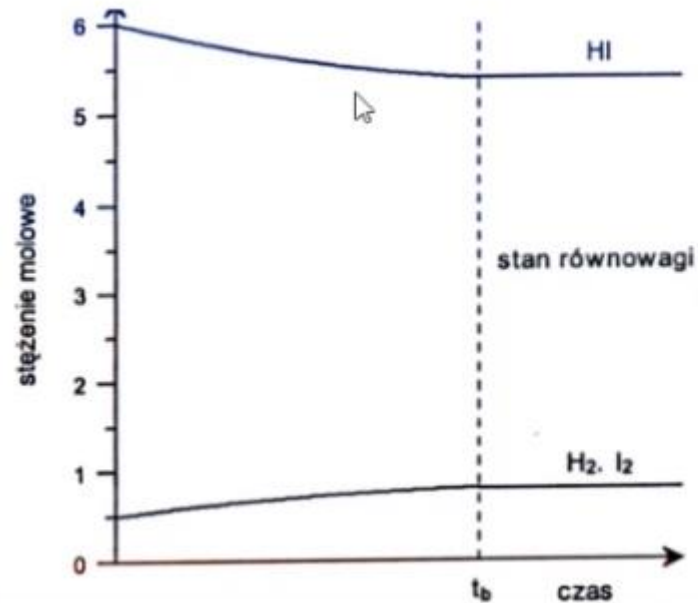
## Stan równowagi chemicznej $H_2 + I_2 = 2HI$

Stan początkowy (b)

$$c_{H_2}^0 = 0,5 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{I_2}^0 = 0,5 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{HI}^0 = 6 \text{ mol/dm}^3.$$

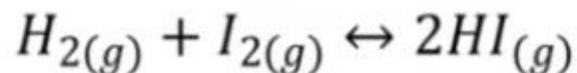
Na rysunku po pewnym czasie  $t_b$  stężenia osiągają stałe wartości równe:

$$c_{H_2} = 0,7977 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{I_2} = 0,7977 \text{ mol/dm}^3, \quad c_{HI} = 5,4046 \text{ mol/dm}^3.$$





## Stan równowagi chemicznej



**stężenia w stanie równowagi** muszą spełniać zależność wyrażoną w postaci funkcji:

$$\frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}}$$

W rozważanych przypadkach a) i b) w temperaturze 490°C wynosi ona:

$$a) \quad \frac{(1,5442 \text{ mol/dm}^3)^2}{(0,2279 \text{ mol/dm}^3) \cdot (0,2279 \text{ mol/dm}^3)} = 45,9,$$

$$b) \quad \frac{(5,4046 \text{ mol/dm}^3)^2}{(0,7977 \text{ mol/dm}^3) \cdot (0,7977 \text{ mol/dm}^3)} = 45,9.$$



## Stan równowagi chemicznej

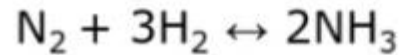
W określonych warunkach temperatury  $T$  i ciśnienia  $p$  danej reakcji **stała równowagi  $K$  nie zależy od masy (stężeń) użytych reagentów.**

Reakcja po dojściu do stanu równowagi przyjmuje takie stężenia poszczególnych reagentów (tzw. stężenia równowagowe) aby były zgodne z wartością  $K$ .



## Stan równowagi chemicznej

Dla określenia, że dana reakcja osiąga w danych warunkach stan równowagi stosuje się w równaniach chemicznych znak strzałki w obu kierunkach  $\leftrightarrow$  zwany znakiem równowagi, np.:



Jedną strzałkę stosuje się gdy:

- układ nie osiąga stanu równowagi np. podczas rozpuszczania metalu (cynku) w kwasie siarkowym w naczyniu otwartym
- przy teoretycznym założeniu 100 % wydajności (np. przy obliczaniu efektów cieplnych) ciepła reakcji.
- jeżeli proces rozpatruje się w jednym kierunku w celu podania równania kinetycznego na szybkość reakcji w jedną stronę.



## Prawo działania mas – prawo równowagi chemicznej

Stan równowagi chemicznej w reakcjach odwracalnych ma charakter dynamiczny. Oznacza to, że mimo iż stężenie produktów i substratów jest stałe w czasie, procesy chemiczne przebiegają obu kierunkach (tworzenia i rozpadu) z jednakową szybkością.

### **Prawo działania mas:**

**W stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń produktów reakcji (w potęgach ich współczynników stechiometrycznych) do iloczynu stężeń substratów (w potęgach ich współczynników stechiometrycznych) jest w danych warunkach ciśnienia i temperatury jest wielkością stałą i charakterystyczną dla danej reakcji.**

---

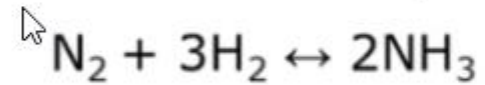




AGH

## Stan równowagi chemicznej

Dla reakcji syntezy amoniaku ustala się równowaga:



Stała równowagi wyrażona za pomocą stężeń:

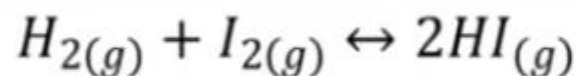
$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}$$

Aby rozróżnić wartości stałej równowagi obliczonej w różnych jednostkach stosuje się oznaczenia:

**$K_c$**  – dla stężeń molowych,  **$K_p$**  – dla ciśnień poszczególnych reagentów (zwanych ciśnieniami parcjalnymi) w przypadku reakcji gazowych,  **$K_x$**  – dla ułamków molowych



## Stan równowagi chemicznej



**stężenia w stanie równowagi** muszą spełniać zależność wyrażoną w postaci funkcji:

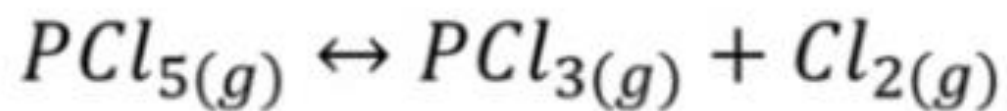
$$\frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}}$$

W rozważanych przypadkach a) i b) w temperaturze 490°C wynosi ona:

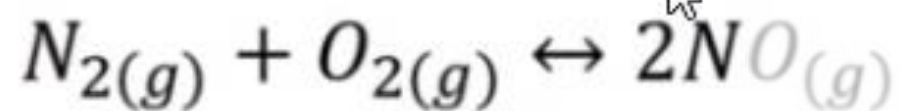
$$a) \quad \frac{(1,5442 \text{ mol/dm}^3)^2}{(0,2279 \text{ mol/dm}^3) \cdot (0,2279 \text{ mol/dm}^3)} = 45,9,$$

$$b) \quad \frac{(5,4046 \text{ mol/dm}^3)^2}{(0,7977 \text{ mol/dm}^3) \cdot (0,7977 \text{ mol/dm}^3)} = 45,9.$$

Stałą równowagi można wyrazić przy pomocy ciśnień parcjalnych i ułamków molowych.



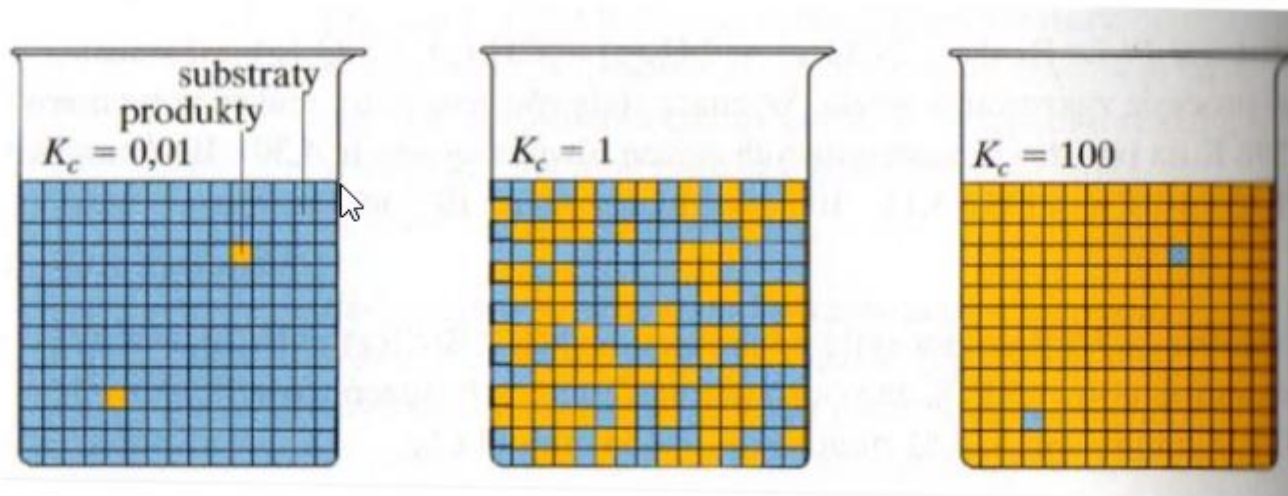
$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}}$$



$$K_x = \frac{x_{NO}^2}{x_{N_2} \cdot x_{O_2}}$$

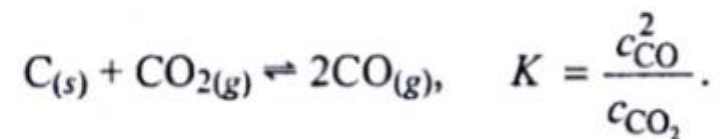
Stała równowagi równych reakcji może przyjmować różne wartości:

- Może być **bardzo mała**, np.  $10^{-7}$ ,
- Może być **bardzo duża**, np.  $10^7$ .



## Równowaga w układach heterogenicznych

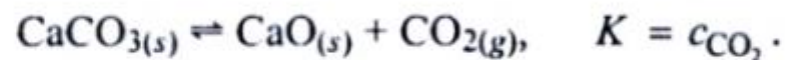
Redukcja ditlenku węgla za pomocą węgla



W zapisie stałej równowagi  $K_c$  nie podaje się stężenia węgla.

Wyjaśnienie: reagenty tworzą **układ dwufazowy** – faza gazowa jest roztworem CO i CO<sub>2</sub> (składniki gazowe zawsze tworzą roztwór, choć często roztwory gazowe nazywa się „mieszaniną”), faza stała jest jednoskładnikowa i tworzy ją węgiel.

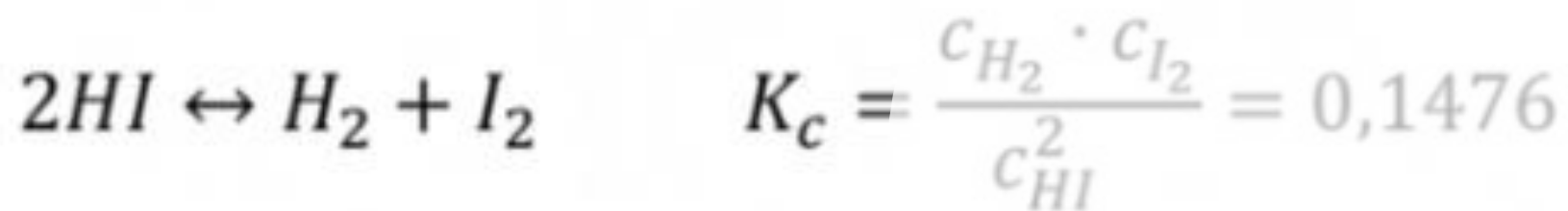
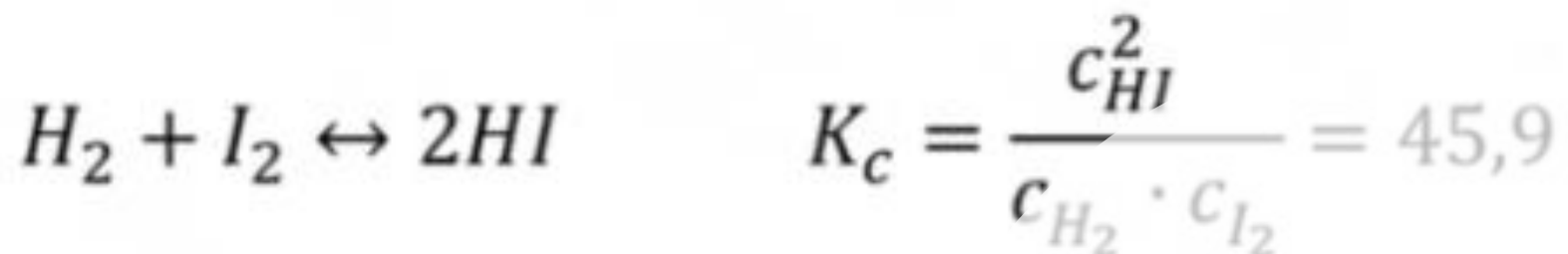
Rozkład termiczny (tzn. pod wpływem ogrzewania) węglanu wapnia



Zapis stałej równowagi  $K_c$  nie zawiera ani stężenia CaCO<sub>3</sub>, ani stężenia CaO.

Wyjaśnienie: reagenty tworzą **układ trójfazowy** – fazę gazową (zawierającą CO<sub>2</sub>), oraz dwie fazy stałe, wzajemnie nie rozpuszczalne, czyli czysty CaCO<sub>3</sub> i czysty CaO (substancje stałe rzadko tworzą roztwory).

Wartość  $K$  zależy od zapisu reakcji!!!





## Reguła Le Chateliera i Browna (Reguła przekory)

Stan równowagi chemicznej można zaburzyć wpływając bodźcami zewnętrznymi:

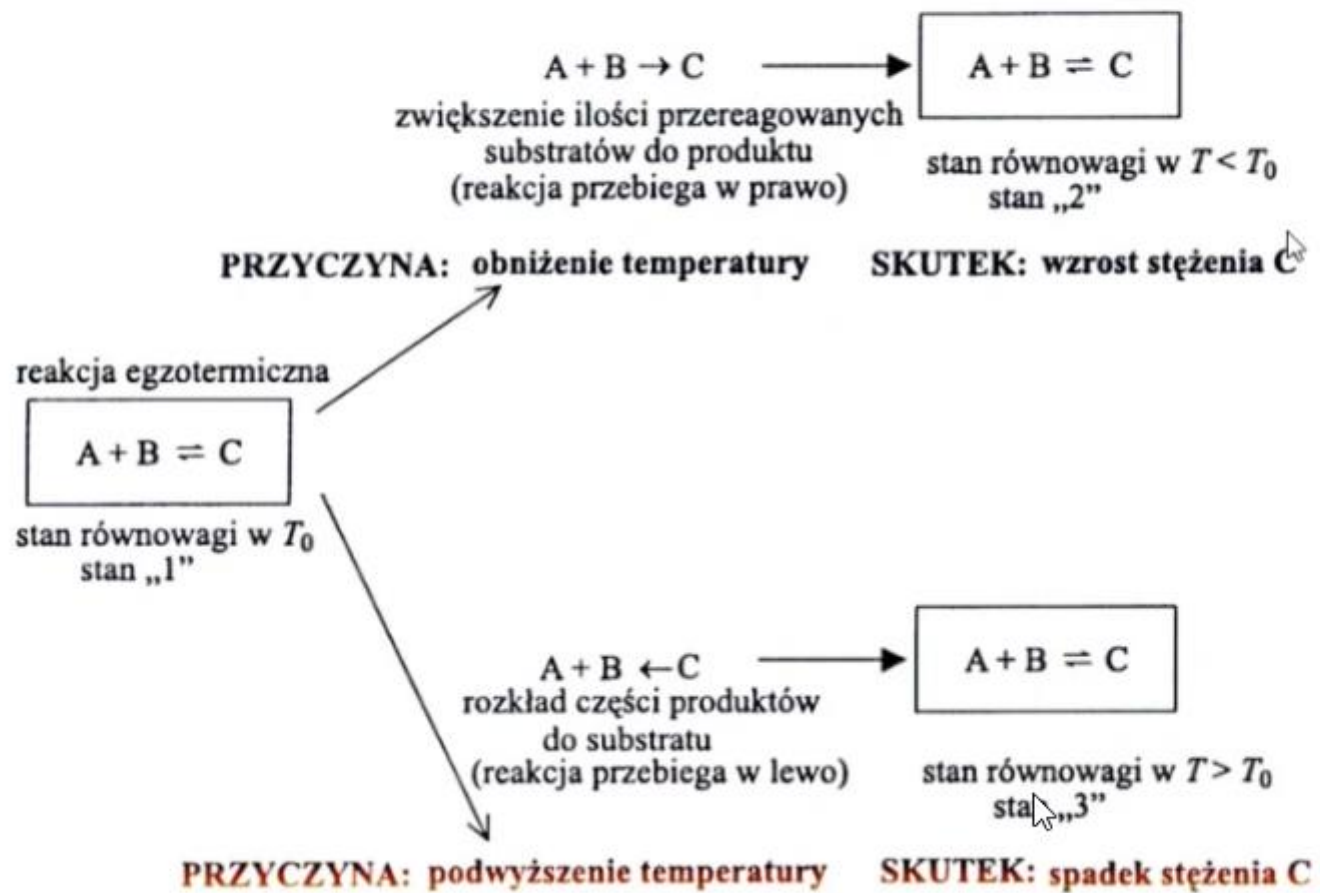
- **temperaturą,**
- **ciśnieniem,**
- **stężenia reagentów,**

prowadząc do (przesunięcia) równowagi.

Układ chemiczny dąży wtedy do nowego stanu równowagi wyznaczonego „nowymi”, zmienionymi parametrami.

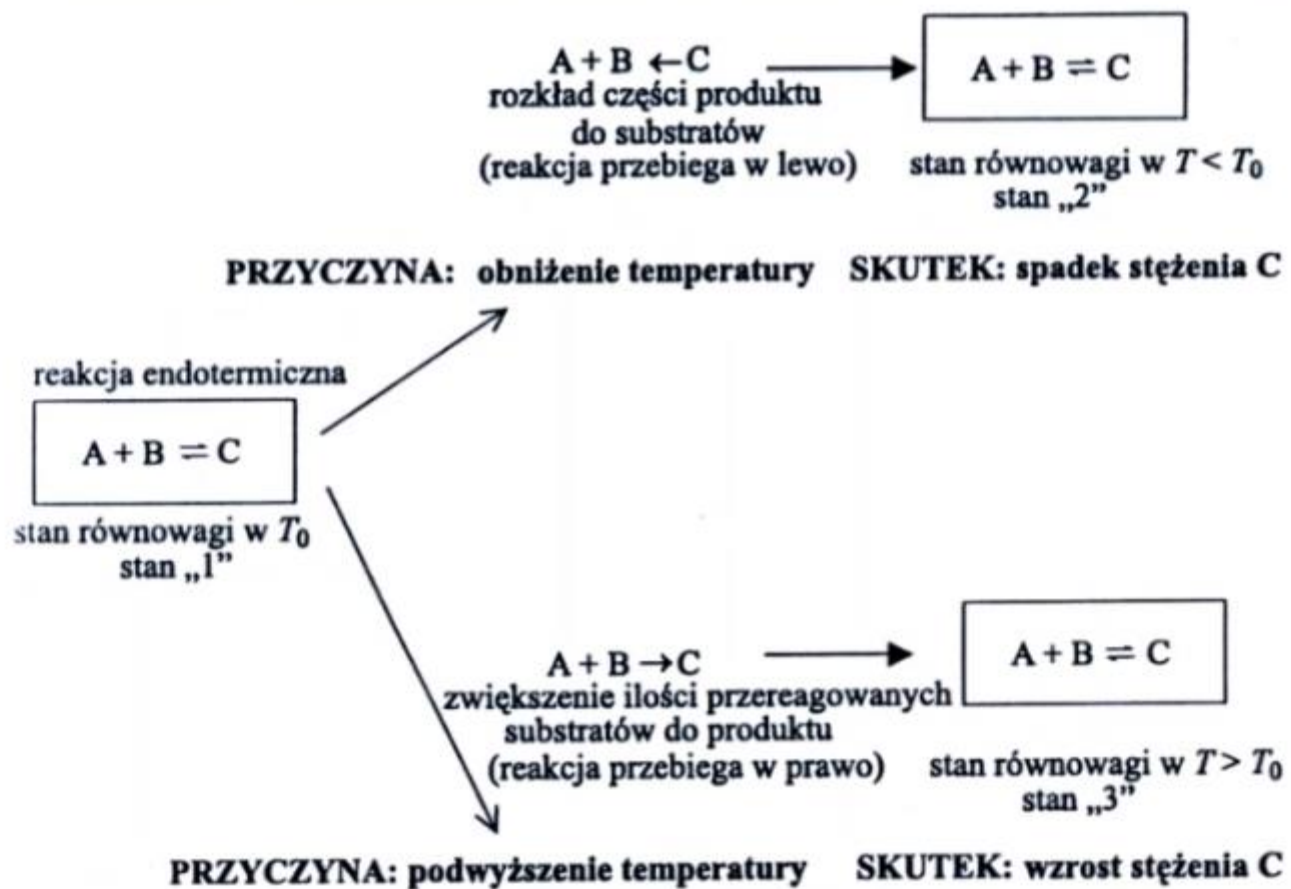
Wpływ zmiany stężenia reagentów, ich ciśnienia oraz temperatury na stan równowagi określa reguła Le Chateliera i Browna (**reguła przekory**).

## Reguła przekory – wpływ temperatury





## Reguła przekory – wpływ temperatury





## Reguła przekory – wpływ temperatury

Wzrost temperatury w przypadku reakcji egzotermicznej (takiej której towarzyszy wydzielanie ciepła) przesuną ją w kierunku odwrotnym (z prawej strony na lewą).

Jeżeli reakcja jest endotermiczna tzn. towarzyszy jej pochłanianie ciepła to wzrost temperatury w myśl reguły przekory przesuną równowagę w kierunku kompensacji tej zmiany, czyli w kierunku pochłaniania ciepła (tj. z lewej strony na prawą).

W celu zwiększenia wydajności reakcji należy stworzyć takie warunki, aby stan równowagi był jak najbardziej przesunięty w prawo.

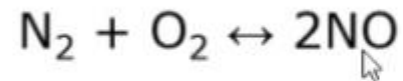
- **Dla reakcji egzotermicznej: obniżyć temperaturę.**
- **Dla reakcji endotermicznej: podwyższyć temperaturę.**



## Reguła przekory –wplyw ciśnienia

Zmiana ciśnienia wywiera wpływ na wydajność reakcji jedynie wtedy, **gdy liczba moli produktów reakcji jest różna od liczby substratów  $\Delta n \neq 0$ .**

W przypadku gdy  $\Delta n = 0$ , liczba moli produktów = liczbie moli substratów:



zmiana ciśnienia nie wywołuje żadnych zmian w układzie znajdującym się w stanie równowagi.



## Reguła przekory –wplyw ciśnienia

### Reakcja zachodząca ze spadkiem ilości moli gazu



$$\Delta n = - 2$$

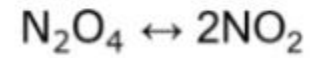
Wzrost ciśnienia w układzie, w którym zachodzi reakcja syntezy amoniaku, spowoduje przesunięcie równowagi w kierunku kompensacji ciśnienia, czyli w kierunku zmniejszenia ilości moli (tzn. w kierunku syntezy  $\text{NH}_3$  ).

W przypadku gdy  $\Delta n < 0$  wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w prawo w kierunku zmniejszenia ilości moli.



## Reguła przekory – wpływ ciśnienia

### Reakcja zachodząca ze wzrostem ilości moli gazu



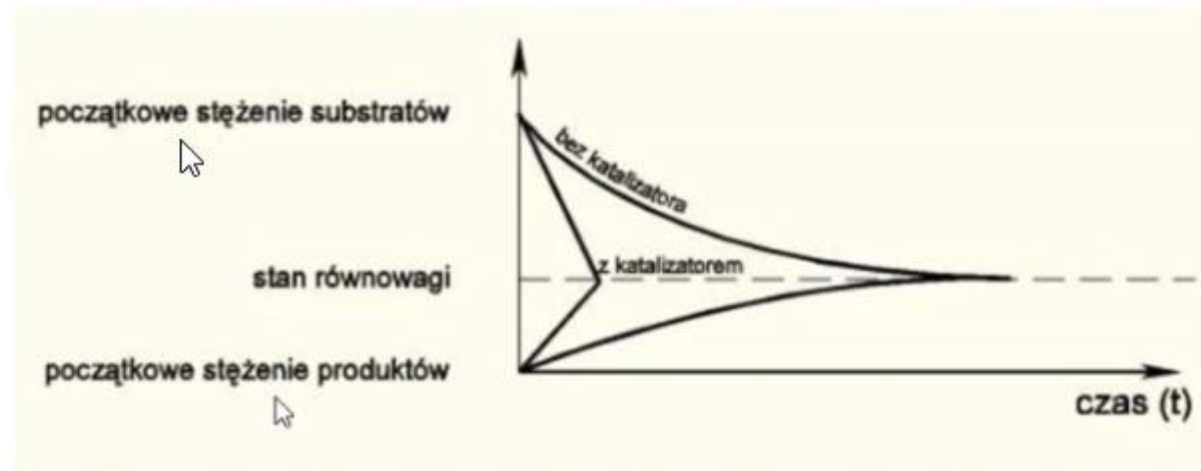
wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w lewo w kierunku tworzenia  $\text{N}_2\text{O}_4$  tj. w kierunku zmniejszenia ilości moli.

## Katalizator a równowaga

Katalizator nie wpływa na położenie stanu równowagi.

Katalizator jednakowym stopniem zmienia szybkości reakcji w lewo i w prawo.

Działanie katalizatora polega na skróceniu czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi.



W którą stronę przesunie się równowaga endotermicznej reakcji



jeżeli:

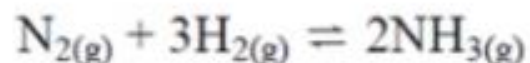
- |    |                              |                    |
|----|------------------------------|--------------------|
| a) | wprowadzi się do układu azot | w prawo            |
| b) | wprowadzi się tlenek azotu   | w lewo             |
| c) | usunie się tlen              | w lewo             |
| d) | usunie się katalizator       | nic się nie zmieni |
| e) | ogrzeje się układ            | w prawo            |
| f) | zmniejszy ciśnienie          | nic się nie zmieni |





## Zadania stała równowagi

Reakcja syntezy amoniaku:



osiągnęła stan równowagi, w którym stężenia poszczególnych reagentów wynoszą:

$C_{\text{N}_2} = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{\text{H}_2} = 1,8 \text{ mol/dm}^3$  i  $C_{\text{NH}_3} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ . Obliczyć stałą równowagi oraz

stężenia początkowe azotu i wodoru.



$$K_c = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3} = \frac{(0,8 \text{ mol/dm}^3)^2}{(0,6 \text{ mol/dm}^3) \cdot (1,8 \text{ mol/dm}^3)^3} = 0,18 (\text{mol/dm}^3)^{-2}.$$

W celu wyliczenia stężeń początkowych należy ułożyć bilans stężeń poszczególnych reagentów. Dla każdego reagenta musi być spełnione równanie bilansu:

$$C_i = C_i^0 + \Delta C_i$$

gdzie:  $C_i^0$  – stężenie początkowe reagenta,

$\Delta C_i$  – zmiana stężenia – oznaczana jako niewiadoma „x” odpowiada współczynniki reakcji ze znakiem plus dla produktów oraz ze znakiem minus dla substratów

$C_i$  – stężenie równowagowe reagenta.

| Reagenty                    | $N_2$                            | $H_2$                            | $NH_3$                            |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Początkowe stężenie         | $C_{N_2}^0$                      | $C_{H_2}^0$                      | $C_{NH_3}^0$                      |
| Zmiany stężenia             | -x                               | -3x                              | +2x                               |
| Stężenia w stanie równowagi | $C_{N_2} = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ | $C_{H_2} = 1,8 \text{ mol/dm}^3$ | $C_{NH_3} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ |

Na tej podstawie możemy napisać wyrażenia na stężenia równowagowe poszczególnych reagentów.

$$C_{N_2} = C_{N_2}^0 - x \quad \text{stąd:} \quad \text{ponieważ } C_{NH_3}^0 = 0 \quad \text{zatem } 0,8 = 2x \Rightarrow x = 0,4$$

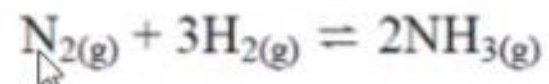
$$C_{H_2} = C_{H_2}^0 - 3x \quad C_{N_2}^0 = C_{N_2} + x \quad C_{N_2}^0 = 0,6 + 0,4 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$C_{NH_3} = C_{NH_3}^0 + 2x \quad C_{H_2}^0 = C_{H_2} + 3x \quad C_{H_2}^0 = 1,8 + 3 \cdot 0,4 = 3 \text{ mol/dm}^3.$$



## Zadania stała równowagi

Reakcja syntezy amoniaku:



osiągnęła stan równowagi, w którym stężenia poszczególnych reagentów wynoszą:

$C_{\text{N}_2} = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{\text{H}_2} = 1,8 \text{ mol/dm}^3$  i  $C_{\text{NH}_3} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ . Obliczyć stałą równowagi oraz

stężenia początkowe azotu i wodoru.

| Reagenty                    | N <sub>2</sub>                                       | H <sub>2</sub>                                       | NH <sub>3</sub>                                       |
|-----------------------------|--|--|---|
| Początkowe stężenie         | C <sub>N<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup>              | C <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup>              | C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup>              |
| Zmiany stężenia             | ↘ -x   | -3x  | +2x   |
| Stężenia w stanie równowagi | C <sub>N<sub>2</sub></sub> = 0,6 mol/dm <sup>3</sup> | C <sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,8 mol/dm <sup>3</sup> | C <sub>NH<sub>3</sub></sub> = 0,8 mol/dm <sup>3</sup> |

Na tej podstawie możemy napisać wyrażenia na stężenia równowagowe poszczególnych reagentów.

$$C_{\text{N}_2} = C_{\text{N}_2}^0 - x$$

stąd:

$$\text{ponieważ } C_{\text{NH}_3}^0 = 0 \quad \text{zatem } 0,8 = 2x \Rightarrow x = 0,4$$

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^0 - 3x$$

$$C_{\text{N}_2}^0 = C_{\text{N}_2} + x$$

$$C_{\text{N}_2}^0 = 0,6 + 0,4 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3}^0 + 2x$$

$$C_{\text{H}_2}^0 = C_{\text{H}_2} + 3x$$

$$C_{\text{H}_2}^0 = 1,8 + 3 \cdot 0,4 = 3 \text{ mol/dm}^3.$$

↙

Wyznaczyć stan równowagi (tj. stężenia równowagowe reagentów), jeżeli do zbiornika o objętości  $1\text{dm}^3$  utrzymanego w stałej temperaturze  $490^\circ\text{C}$  wprowadzono:

- a) 1 mol  $\text{H}_2$  i 1 mol  $\text{I}_2$ ,
- b) 2 mole  $\text{HI}$ ,
- c) 0,5 mol  $\text{H}_2$ , 0,5 mole  $\text{I}_2$  oraz 1 mole  $\text{HI}$ .

Stała równowagi reakcji tworzenia  $\text{HI}$  wynosi 45,9 w temperaturze  $490^\circ\text{C}$ .

Stąd stężenia równowagowe reagentów wynoszą odpowiednio:

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^0 - x = 1 - x,$$

$$C_{\text{I}_2} = C_{\text{I}_2}^0 - x = 1 - x,$$

$$C_{\text{HI}} = C_{\text{HI}}^0 + 2x = 0 + 2x = 2x, \text{ gdyż na początku układ zawierał tylko substraty H}_2 \text{ i I}_2.$$

Po podstawieniu tych zależności do wyrażenia na stałą równowagi otrzymujemy:

$$K_c = 45,9 = \frac{(2x)^2}{(1-x) \cdot (1-x)}$$

Rozwiązanie równania prowadzi do dwóch pierwiastków:  $x_1 = 0,772$  i  $x_2 = 1,419$ . Sens fizyczny ma wartość  $0,772 \text{ mol/dm}^3$ , więc można wyliczyć stężenia równowagowe reagentów:

$$C_{\text{H}_2} = 1 - x = 0,228 \text{ mol/dm}^3,$$

$$C_{\text{I}_2} = 1 - x = 0,228 \text{ mol/dm}^3,$$

$$C_{\text{HI}} = 2x = 1,544 \text{ mol/dm}^3.$$

---

W tym przypadku do zbiornika wprowadzono tylko HI. Aby został osiągnięty stan równowagi musi nastąpić częściowy rozkład HI na H<sub>2</sub> i I<sub>2</sub>.

Zależności między stężeniami równowagowymi a początkowymi mają postać:

$$C_{\text{HI}} = C_{\text{HI}}^0 + 2x = 2 + 2x,$$

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^0 - x = -x,$$

$$C_{\text{I}_2} = C_{\text{I}_2}^0 - x = -x.$$

Podstawiając do wyrażenia na stałą równowagi wyznaczone zależności stężeń otrzymujemy:

$$45,9 = \frac{(2 + 2x)^2}{(-x) \cdot (-x)}$$

Rozwiązanie równania prowadzi do dwóch pierwiastków:  $x_1 = -0,228$  i  $x_2 = 0,418$ , z których sens fizyczny ma wartość  $-0,228 \text{ mol/dm}^3$ . Ujemna wartość pierwiastka świadczy o przeciwnym do założonego kierunku przebiegu reakcji. Stężenia równowagowe wynoszą:

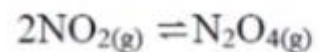
$$C_{\text{HI}} = 2 - 2 \cdot 0,228 = 1,544 \text{ mol/dm}^3,$$

$$C_{\text{H}_2} = 0,228 \text{ mol/dm}^3,$$

$$C_{\text{I}_2} = 0,228 \text{ mol/dm}^3.$$

---

W pewnej temperaturze i pod stałym ciśnieniem stała równowagi reakcji:



wynosi  $8,63 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}$ . Na początku układ zawierał tylko tlenek  $\text{NO}_2$  o stężeniu  $0,3 \text{ mol/dm}^3$ .

Obliczyć stężenia tlenków w stanie równowagi.

Stała równowagi reakcji wyraża się wzorem:

$$K_c = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4}}{C_{\text{NO}_2}^2}$$

| Reagenty            | $\text{NO}_2$                              | $\text{N}_2\text{O}_4$     |
|---------------------|--|----------------------------|
| Początkowe stężenie | $C_{\text{NO}_2}^0 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$ | $C_{\text{NO}}^0 = 0$      |
| Zmiany stężenia     | $- 2x$                                     | $+ x$                      |
| Stężenie w stanie   | $C_{\text{NO}_2}$                          | $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ |





## Hydroliza soli

**Hydrolizą** nazywamy reakcję niektórych jonów soli z wodą. Proces ten powoduje, że roztwór przybiera odczyn kwaśny lub zasadowy, zależnie od tego, z którym z wymienionych rodzajów soli mamy do czynienia.

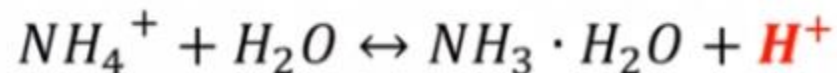
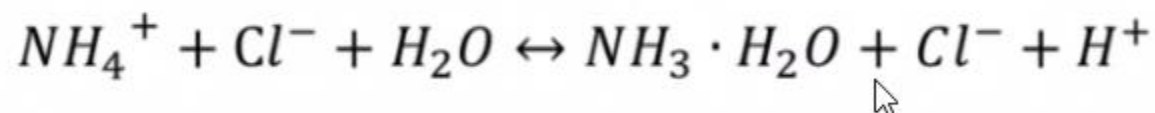
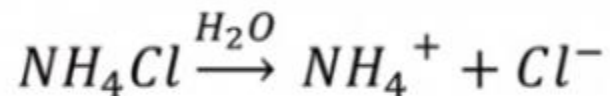
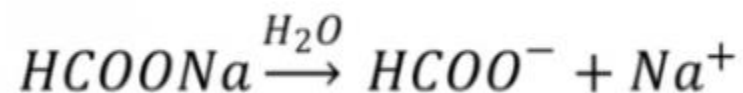
Hydrolizie ulegają:

- sole słabych kwasów i mocnych zasad,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,
- sole mocnych kwasów i słabych zasad,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- sole słabych kwasów i słabych zasad,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ .

**Sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie hydrolizują.**



## Hydroliza soli





$$K = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_h = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Korzystając z iloczynu jonowego wody  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  oraz stałej dysocjacji słabego kwasu  $K_a$ , stałą hydrolizy  $K_h$  przedstawiamy równaniem:

$$K_h = [\text{CH}_3\text{COOH}] K_w / [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] = K_w / K_a$$

## Hydroliza soli słabej zasady i mocnego kwasu

$$K = [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_h = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+]$$

Korzystając z iloczynu jonowego wody  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  oraz stałej dysocjacji słabej zasady  $K_b$ , stałą hydrolizy  $K_h$  przedstawiamy równaniem:

$$K_h = [\text{NH}_4\text{OH}] K_w / [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] = K_w / K_b$$



## Hydroliza soli słabej zasady i słabego kwasu



Tworzy się w tej reakcji hydrolizy słabo zdysocjowany kwas ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ) i słabo zdysocjowana zasada ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ). Reakcja hydrolizy ma odczyn obojętny, ponieważ stałe dysocjacji produktów reakcji hydrolizy posiadają wartości porównywalne.



Stała dysocjacji  $\text{NH}_4\text{OH}$  wynosi  $1,79 \cdot 10^{-5}$ , a stała pierwszego stopnia dysocjacji kwasu węglowego  $K_{\text{I H}_2\text{CO}_3} = 3,7 \cdot 10^{-7}$ . Z różnicy pomiędzy wartościami stałych dysocjacji wynika, iż odczyn roztworu węglanu amonu będzie słabo alkaliczny.

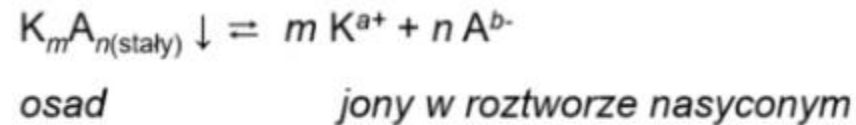
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{NH}_4^+] [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$K_h = K_w / K_b \cdot K_a$$

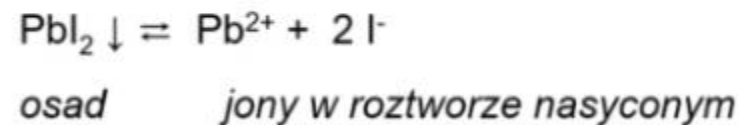


## Rozpuszczalność związków. Iloczyn rozpuszczalności.

Iloczyn rozpuszczalności jest definiowany dla trudno rozpuszczalnych soli oraz wodorotlenków. nierozpuszczony nadmiar substancji pozostaje w postaci osadu natomiast substancja rozpuszczona w roztworze dysocjuje całkowicie. Ustala się stan równowagi pomiędzy cząsteczkami substancji w osadzie a jonami w roztworze.



gdzie: K i A odpowiednio kation i anion o ładunkach  $+a$  oraz  $-b$ , np.



Roztwór znajdujący się w równowadze z fazą stałą nazywa się roztworem nasyconym.

W roztworze nasyconym  $K_m A_n$  iloczyn stężeń molowych jonów  $K^{a+}$  i  $A^{b-}$  (w odpowiednich potęgach  $m$  i  $n$ ) jest dla danego elektrolitu wielkością stałą, zwaną iloczynem rozpuszczalności  $L$ . Wartość ta jest zależna tylko od temperatury, natomiast nie zależy od obecności innych soli w roztworze.

$$L_{K_m A_n} = C_{K^{a+}}^m \cdot C_{A^{b-}}^n \quad (\text{mol/dm}^3)^{m+n}$$

*iloczyn rozpuszczalności*

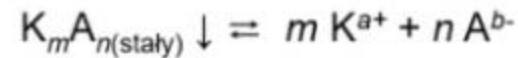
np. dla  $PbI_2$

$$L_{PbI_2} = C_{Pb^{2+}} \cdot C_{I^-}^2 \quad (\text{mol/dm}^3)^3$$



## Rozpuszczalność związków. Iloczyn rozpuszczalności.

Iloczyn rozpuszczalności jest definiowany dla trudno rozpuszczalnych soli oraz wodorotlenków. nierozpuszczony nadmiar substancji pozostaje w postaci osadu natomiast substancja rozpuszczona w roztworze dysocjuje całkowicie. Ustala się stan równowagi pomiędzy cząsteczkami substancji w osadzie a jonami w roztworze.



*osad*                      *jony w roztworze nasyconym*

gdzie: K i A odpowiednio kation i anion o ładunkach  $+a$  oraz  $-b$ , np.



*osad*                      *jony w roztworze nasyconym*





Roztwór znajdujący się w równowadze z fazą stałą nazywa się roztworem nasyconym.

W roztworze nasyconym  $K_m A_n$  iloczyn stężeń molowych jonów  $K^{a+}$  i  $A^{b-}$  (w odpowiednich potęgach  $m$  i  $n$ ) jest dla danego elektrolitu wielkością stałą, zwaną iloczynem rozpuszczalności  $L$ . Wartość ta jest zależna tylko od temperatury, natomiast nie zależy od obecności innych soli w roztworze.

$$L_{K_m A_n} = C_{K^{a+}}^m \cdot C_{A^{b-}}^n \quad (\text{mol/dm}^3)^{m+n}$$

*iloczyn rozpuszczalności*

np. dla  $PbI_2$

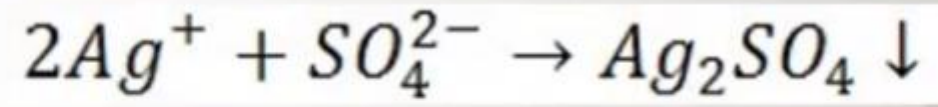
$$L_{PbI_2} = C_{Pb^{2+}} \cdot C_{I^-}^2 \quad (\text{mol/dm}^3)^3$$



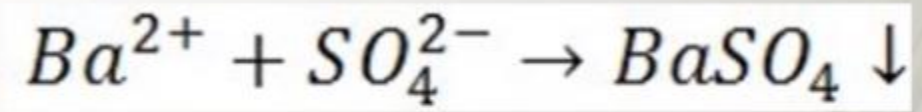
**Iloczyn rozpuszczalności** jest wielkością stałą w określonych warunkach ciśnienia i temperatury, charakterystyczną dla danego układu *trudno rozpuszczalna substancja jonowa/rozpuszczalnik*.

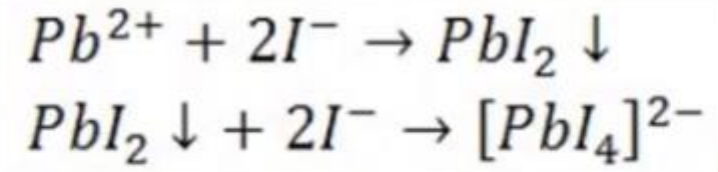
Iloczynem rozpuszczalności nazywamy iloczyn stężeń jonowych danej substancji jonowej w roztworze nasyconym.

| Iloczyny rozpuszczalności wybranych elektrolitów w roztworach wodnych w temperaturze 20°C |  |   |                                     |
|---|--|---|-------------------------------------|
| Sól   | Równowaga  | Wyrażenie iloczynu rozpuszczalności L           | Wartość iloczynu rozpuszczalności L |
| CuS   | $\text{CuS} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$          | $L = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$    | $4,0 \cdot 10^{-36}$                |
| Fe(OH) <sub>3</sub>   | $\text{Fe(OH)}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$      | $L = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$    | $6,0 \cdot 10^{-38}$                |
| Al(OH) <sub>3</sub>   | $\text{Al(OH)}_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$      | $L = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$    | $5,0 \cdot 10^{-33}$                |
| Cr(OH) <sub>3</sub>   | $\text{Cr(OH)}_3 \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$      | $L = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$    | $7,0 \cdot 10^{-31}$                |
| PbS   | $\text{PbS} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$          | $L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$    | $4,0 \cdot 10^{-26}$                |
| NiS   | $\text{NiS} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$          | $L = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$    | $1,0 \cdot 10^{-22}$                |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{Hg}^+ + 2\text{Cl}^-$ | $L = [\text{Hg}^+]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2$     | $1,1 \cdot 10^{-18}$                |
| Ni(OH) <sub>2</sub>   | $\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$      | $L = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$    | $1,6 \cdot 10^{-16}$                |
| Fe(OH) <sub>2</sub>   | $\text{Fe(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$      | $L = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$    | $2,0 \cdot 10^{-15}$                |
| AgCl  | $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$              | $L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$         | $2,8 \cdot 10^{-10}$                |
| CaCO <sub>3</sub>   | $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$    | $L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ | $6,9 \cdot 10^{-10}$                |
| CuCl  | $\text{CuCl} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$              | $L = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$         | $3,2 \cdot 10^{-7}$                 |
| PbCl <sub>2</sub>   | $\text{PbCl}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$        | $L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$    | $1,6 \cdot 10^{-5}$                 |



biały osad  
siarczanu(VI) srebra





żółty osad  
jodku ołowiu(II)

## TABELA ROZPUSTCZALNOŚCI WODOROTLENKÓW I SOLI

|                                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Cr <sup>3+</sup> |
|----------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH <sup>-</sup>                  |                              |                 |                | ▽                | ○                |                  | ▽               | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                |
| Cl <sup>-</sup>                  |                              |                 |                |                  |                  |                  | ▽               |                  | ○                | ■                |                  |                  | ■                | ■                | ■                |                  | ■                |
| Br <sup>-</sup>                  |                              |                 |                |                  |                  |                  | ▽               | ○                | ○                | ■                |                  |                  | ■                | ■                | ■                |                  | ■                |
| I <sup>-</sup>                   |                              |                 |                |                  |                  |                  | ▽               | ▽                | ▽                | ○                | ○                |                  | ■                | ■                | ○                |                  | ■                |
| S <sup>2-</sup>                  |                              |                 |                | ○                | ○                |                  | ▽               | ▽                | ▽                | ▽                | ■                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ■                |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    |                              |                 |                |                  | ▽                | ▽                | ▽               | ○                | ○                | ○                | ○                | ▽                | ▽                | ▽                | ○                | ▽                | ■                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    |                              |                 |                |                  | ○                | ▽                | ○               |                  | ▽                | ■                |                  |                  | ■                | ■                | ■                |                  | ■                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     |                              |                 |                |                  |                  |                  |                 |                  |                  | ■                |                  |                  | ■                | ■                | ■                |                  | ■                |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    |                              |                 |                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽               | ■                | ▽                | ▽                | ■                | ▽                | ▽                | ▽                | ■                | ▽                | ■                |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>    |                              |                 |                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽               | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ■                | ▽                | ▽                | ▽                | ■                |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   |                              |                 |                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽               | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ▽                | ■                | ▽                | ▽                | ▽                | ■                |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> |                              |                 |                |                  |                  |                  | ▽               |                  |                  | ■                |                  |                  | ■                | ■                |                  |                  | ■                |

Substancja rozpuszczalna w roztworze wodnym
 ▽ Substancja praktycznie nierozpuszczalna w roztworze wodnym
 ○ Substancja słabo rozpuszczalna w roztworze wodnym
 ○ W roztworze zachodzą skomplikowane reakcje
 Barwa odpowiada kolorowi roztworu lub osadu



## Iloczyn rozpuszczalności a rozpuszczalność

Znajomość iloczynu rozpuszczalności pozwala na obliczenie **rozpuszczalności** danej substancji. Rozpuszczalność molowa substancji **S** - ilość moli substancji rozpuszczonej w roztworze nasyconym.

Zad. Iloczyn rozpuszczalności  $\text{CaCO}_3$  w wodzie, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , wynosi  $5 \cdot 10^{-9}$ . Jaka jest rozpuszczalność tej soli wyrażona w  $\text{g/dm}^3$  w tych warunkach?

Zad. Czy po zmieszaniu równych objętości roztworów  $0,01\text{M}$   $\text{CaCl}_2$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  powstanie osad ?  
Iloczyn rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4$  równy jest  $2,3 \cdot 10^{-4}$ .