

Chemia w inżynierii materiałów budowlanych

Podręczniki – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
ul. Nadbystrzycka 40
20-618 Lublin

Teresa Szymura

Chemia w inżynierii materiałów budowlanych

Część 1



Politechnika Lubelska
Lublin 2012

Recenzent:
prof. dr hab. Witold Stępniewski

Fotografie na okładce: Wojciech Franus i Teresa Szymura

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2012

ISBN: 978-83-62596-94-2

Wydawca: Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin
Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej
Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl
www.biblioteka.pollub.pl
Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak
www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl
Nakład: 100 egz.

SPIS TREŚCI

1. ELEMENTARNE PRAWA I POJĘCIA CHEMICZNE.....	11
2. PODSTAWY OBLICZEŃ RACHUNKOWYCH.....	15
2.1. ZASADY OBLICZEŃ - JEDNOSTKI W UKŁADZIE SI.....	15
2.2. DOKŁADNOŚĆ OBLICZEŃ.....	17
2.3. PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH.....	19
3. ROZTWORY WODNE – STANY RÓWNOWAGOWE.....	33
3.1. DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA – ELEKTROLITY.....	33
3.2. PRAWO ROZCIĘNCZEŃ OSTWALDA.....	37
3.3. AKTYWNOŚĆ ROZTWORU.....	38
3.4. PRZEWODNICTWO ELEKTROLITU.....	39
3.5. DYSOCJACJA WODY.....	40
3.6. ROZTWORY BUFOROWE.....	46
3.7. WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABYCH ELEKTROLITÓW.....	48
3.8. HYDROLIZA.....	49
3.9. FIZYKOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW WODNYCH.....	50
3.10. ROZPUSZCZALNOŚĆ SUBSTANCJI.....	53
4. TECHNIKA LABORATORYJNA.....	58
4.1. WYPOSAŻENIE LABORATORIUM.....	58
4.2. WYBRANE TECHNIKI LABORATORYJNE.....	63
5. BEZPIECZEŃSTWO PRACY W LABORATORIUM.....	66
5.1. REGULAMIN PORZĄDKOWY OBOWIĄZUJĄCY W LABORATORIUM CHEMII.....	66
5.2. PRZEPISY BEZPIECZEŃSTWA I HIGIENY PRACY.....	66
5.3. INSTRUKCJA POSTĘPOWANIA ZE STĘŻONYMI KWASAMI I ŁUGAMI...	68
5.4. WSKAZÓWKI PIERWSZEJ POMOCY W NIEKTÓRYCH WYPADKACH...	69
6. PODSTAWY ANALIZY CHEMICZNEJ - ZNACZENIE BADAŃ CHEMICZNYCH W BUDOWNICTWIE.....	72

6.1.	PRECYZJA I DOKŁADNOŚĆ – BŁĘDY POMIAROWE	74
6.2.	ETAPY PROCESU ANALITYCZNEGO.....	75
6.3.	ANALIZA CHEMICZNA – PODZIAŁ METOD.....	77
6.4.	REAKCJE CHEMICZNE W ANALIZIE CHEMICZNEJ.....	79
6.5.	PROCEDURA WYKONYWANIA ANALIZ CHEMICZNYCH.....	81
7.	METODY ANALIZY JAKOŚCIOWEJ.....	109
7.1.	KLASYCZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA ZWIĄZKÓW JONOWYCH.....	109
7.2.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – ANALIZA JAKOŚCIOWA KATIONÓW I ANIONÓW.....	117
7.3.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – ANALIZA JAKOŚCIOWA SOLI PROSTEJ	127
8.	ANALIZA ILOŚCIOWA.....	130
8.1.	CHEMICZNA ANALIZA ILOŚCIOWA.....	130
8.2.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1 – OZNACZANIE WODOROTLENKU SODOWEGO METODĄ MIARECZKOWANIA ALKACYMETRYCZNEGO..	138
8.3.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE TWARDOŚCI WODY...	142
8.4.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE JONÓW CHLORKOWYCH METODĄ MOHRA.....	145
8.5.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE ZAWARTOŚCI NaCl i CaCl ₂ W ODLADZAJĄCEJ MIESZANCE DROGOWEJ.....	147
9.	ANALIZA INSTRUMENTALNA.....	150
9.1.	METODY ANALITYCZNE.....	150
9.2.	SPEKTROMETRIA.....	153
9.3.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE ŻELAZA OGÓLNEGO W WODZIE METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ.....	162
10.	SPOIWA CEMENTOWE - SKŁAD CHEMICZNY.....	168
10.1.	KLASYFIKACJA SPOIW MINERALNYCH.....	168
10.2.	SPOIWA CEMENTOWE.....	168
10.3.	NAZWA I SKŁAD CEMENTÓW.....	169
10.4.	CEMENT PORTLANDZKI.....	170
10.5.	ANALIZA CHEMICZNA GŁÓWNYCH SKŁADNIKÓW SPOIW CEMENTOWYCH.....	179

10.6.	PROCEDURY ANALITYCZNE PODCZAS OZNACZANIA MAKROSKŁADNIKÓW.....	181
10.7.	PROCESY WIĄZANIA I TWARDNIENIA CEMENTU.....	188
10.8.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WAPNIA W CEMENTIE PORTLANDZKIM	193
11.	WODA W TECHNICIE – METODY UZDATNIANIA.....	198
11.1.	PODSTAWOWE PARAMETRY JAKOŚCI WODY	199
11.2.	TWARDOŚĆ WODY	200
11.3.	WYMAGANIA STAWIANE WODZIE DO CELÓW PRZEMYSŁOWYCH.	202
11.4.	SPOSOBY UZDATNIANIA WODY.....	205
11.5.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – DEMINERALIZACJA WODY NA JONITACH.....	216
12.	WODA W BUDOWNICTWIE - OCENA PRZYDATNOŚCI.....	222
12.1.	WODA ZAROBOWA DO BETONÓW I ZAPRAW CEMENTOWYCH.....	222
12.2.	AGRESYWNOSĆ WODY W STOSUNKU DO BETONU I ŻELBETU.....	227
12.3.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OCENA PRZYDATNOŚCI WODY DO CELÓW ZAROBOWYCH.....	228
13.	ELEKTROCHEMIA – METODY ELEKTROANALITYCZNE	235
13.1.	POWSTAWANIE POTENCJAŁU ELEKTRYCZNEGO.....	236
13.2.	ELEKTRODY.....	237
13.3.	RODZAJE ELEKTROD.....	240
13.4.	SZEREG ELEKTROCHEMICZNY METALI.....	243
13.5.	OGNIWO GALWANICZNE.....	244
13.6.	NADNAPIĘCIE ELEKTROD OGNIWA.....	248
13.7.	OGNIWA – WYKORZYSTANIE W TECHNICIE.....	248
13.8.	UZGADNIANIE REAKCJI REDOKS I OBLICZENIA WIELKOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH.....	249
13.9.	METODY ELEKTROANALITYCZNE.....	255
13.10.	OZNACZENIA PH METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ.....	256
13.11.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – POMIARY pH ROZTWORÓW ORAZ WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU.....	259

13.12.	MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE.....	265
13.13.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE ALKALICZNOŚCI WODY ŻAROBOWEJ, METODĄ MIARECZKOWANIA KONDUKTOMETRYCZNEGO.....	267
13.14.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ MIARECZKOWANIA KONDUKTOMETRYCZNEGO.....	269
13.15.	MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE.....	271
13.16.	BADANIA POTENCJODYNAMICZNE.....	272
14.	ELEKTROLIZA – ANALIZA ELEKTROGRAWIMETRYCZNA	274
14.1.	NAPIĘCIE ROZKŁADOWE.....	275
14.2.	PRAWA ELEKTROLIZY.....	276
14.3.	ZASTOSOWANIA ELEKTROLIZY.....	277
14.4.	OBLICZENIA ELEKTROLIZY – PRZYKŁADY.....	278
14.5.	POWŁOKI GALWANICZNE (ELEKTROLITYCZNE).....	281
14.6.	POWŁOKI CYNKOWE.....	286
14.7.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – ELEKTROLITYCZNE CYNKOWANIE STALI.....	293
15.	POLIMERY – IDENTYFIKACJA	298
15.1.	OTRZYMYWANIE POLIMERÓW.....	299
15.2.	STOPIEŃ POLIMERYZACJI.....	304
15.3.	KLASYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH.....	306
15.4.	METODY PROWADZENIA REAKCJI POLIMERYZACJI.....	311
15.5.	OZNAKOWANIA TWORZYW.....	312
15.6.	WYBRANE POLIMERY CZĘSTO STOSOWANE W TECHNICIE.....	313
15.7.	TWORZYWA SZTUCZNE – GOSPODARKA EKOLOGICZNA.....	324
15.8.	BADANIE TWORZYW SZTUCZNYCH	326
15.9.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE – IDENTYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH.....	327
TABLICE.....		333
BIBLIOGRAFIA.....		349

PRZEDMOWA

Podręcznik niniejszy przeznaczony jest dla studentów Wydziału Budownictwa i Architektury jako pomoc do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii. Skrypt zawiera 15 rozdziałów oraz tablice i schematy uzupełniające. Poszczególne rozdziały składają się z części teoretycznej i praktycznej – zestawów zadań doświadczalnych. Ćwiczenia laboratoryjne niejednokrotnie wyprzedzają wykłady, zatem dla ułatwienia opanowania niezbędnych wiadomości, potrzebnych do ich wykonania, celowo zwiększono zakres treści w części teoretycznej, tak, aby była pomocą w zaliczeniu przedmiotu.

Wieloletnie doświadczenia zespołu dydaktycznego, nauczającego chemii studentów PL niemal na wszystkich wydziałach, zaowocowały wydaniem w 1998 roku skryptu pt. „Laboratorium chemiczne” pod redakcją D. Dziadko, którego współautorami było jedenaścioro pracujących wówczas chemików – dydaktyków. Nakład tego skryptu już wiele lat temu został wyczerpany. Postępowała również systematyczna częściowa dezaktualizacja jego treści, ponieważ trwa nieustanny postęp i rozwój nowych metod analizy chemicznej – pojawiają się coraz lepsze nowej generacji urządzenia do badań laboratoryjnych. Równocześnie polskie normy stopniowo zastępowane są przez europejskie.

W latach 2008 – 2010 dzięki staraniom władz Wydziału Budownictwa i Architektury nastąpił ogromny przełom. Wszystkie laboratoria, w tym chemiczne, zostały wyremontowane i wyposażone w nowy sprzęt naukowo-badawczy, dzięki czemu studenci mogą wykonywać zadania eksperymentalne w nowoczesnie wyposażonych laboratoriach. Wszystkie te czynniki uzasadniały konieczność opracowania nowego podręcznika, który właśnie oddawany jest do użytku studentów i kadry dydaktycznej.

Podręcznik „Chemia w Inżynierii Materiałów Budowlanych cz. I” jest adresowany do studentów kierunku Budownictwo i zawiera materiał podstawowy z chemii, potrzebny do zrozumienia zagadnień związanych z wykorzystaniem procesów chemicznych i fizykochemicznych w analizie materiałów budowlanych, zarówno standardowymi metodami klasycznymi, które są zawarte w obowiązujących normach, jak i z wykorzystaniem metod instrumentalnych. Pierwsze rozdziały podręcznika są przeznaczone dla studentów na stopniu inżynierskim, gdzie podstawy chemicznych obliczeń rachunkowych nawiązują do tematyki wykonywanych przez nich ćwiczeń laboratoryjnych. Zakres wykonywanych ćwiczeń eksperymentalnych ogranicza się do ćwiczeń wykonywanych przez studentów I stopnia, jednak wprowadzenie teoretyczne w każdym rozdziale może być pomocne w zrozumieniu podstawowych problemów, związanych z zastosowaną metodyką badań, przez studentów na stopniu magisterskim oraz dyplomantów, którzy chętnie wybierają tematy prac dyplomowych związane z badaniami w laboratorium chemicznym.

Celem autorki było takie ułożenie podręcznika, aby pozwolił na zrozumienie zagadnień z chemii materiałów budowlanych, ale także przyczynił się do pogłębienia zainteresowania ważną dziedziną, jaką jest chemia budowlana.

Na początku pracy nad podręcznikiem zamiary autorki były takie, aby szczegółowo opisać i wyjaśnić zadania doświadczalne przeznaczone dla studentów kierunku Budownictwo, zwłaszcza te z zakresu chemii budowlanej, inżynierii materiałowej, recyklingu materiałów budowlanych czy zastosowanie materiałów odpadowych w budownictwie, szczególnie zaś wykonywane z wykorzystaniem nowo zakupionych urządzeń. Jednak zamierzenia czasem muszą ulec głębokim zmianom, podyktowanym przez rzeczywistość.

W drugiej części podręcznika pojawi się możliwość wyjaśnienia studentom jeszcze wielu procesów, ukazujących możliwości stosowania w inżynierii materiałów budowlanych zaawansowanych metod analitycznych, z wykorzystaniem aparatury, znajdującej się w laboratoriach Wydziału BiA.

Autorka pragnie podziękować Panu Profesorowi Witoldowi Stępniewskiemu za cenne uwagi, które wpłynęły na jakość tego podręcznika. Dziękuję również dr inż. Leszkowi Gotfrydowi, mojemu koledze z czasu studiów na Politechnice Wrocławskiej, za czynne zainteresowanie moim podręcznikiem i tematyczne dyskusje. Jestem również wdzięczna mojemu mężowi oraz koleżankom i kolegom z Wydziału Budownictwa i Architektury za wsparcie podczas pisania niniejszej pracy.

Teresa Szymura

1. ELEMENTARNE PRAWA I POJĘCIA CHEMICZNE

Pierwiastek chemiczny jest to zbiór atomów o jednakowej liczbie protonów.

Miarą liczebności materii jest mol, czyli ilość substancji, która zawiera taką liczbę atomów, cząsteczek, jonów bądź innych cząsteczek materialnych, ile atomów znajduje się w 12 g węgla ^{12}C .

Ilość ta nosi nazwę **liczby Avogadra** (N_A) i wynosi:

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

1 mol - wagowo to liczba gramów odpowiadająca masie atomowej pierwiastka lub masie cząsteczkowej związku chemicznego. Mole różnych substancji różnią się masą i objętością.

Za jednostkę masy atomowej przyjęto 1/12 masy izotopu węgla ^{12}C , wyrażoną symbolem „u” (unit).

$$u = \frac{1 \text{ g}}{N_A}$$

$$\text{Wartość } u \text{ wynosi} = 1,6603 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Masa atomowa pierwiastka jest to średnia ważona z mas izotopowych naturalnej mieszaniny izotopów, wyrażona w jednostkach masy atomowej (u).

Masa cząsteczkowa jest to masa cząsteczki związku chemicznego, wyrażona w jednostkach masy atomowej u. Masa cząsteczkowa w gramach jest równa liczbowo sumie mas atomów wchodzących w skład cząsteczki, wyrażonej w u i pomnożonej przez $1,6603 \cdot 10^{-24}$ g.

Masa molowa (M) substancji jest to masa jednego mola molekuł tej substancji (atomów, cząsteczek, jonów, elektronów itp.) wyrażona w gramach. Jest to ilość gramów danej substancji liczbowo równa ilości jednostek masy cząsteczkowej u. Jest ona równa liczbowo masie atomowej lub cząsteczkowej danej substancji.

Prawo, które sformułował **Avogadro**, pozwala na łatwe obliczanie ilości substancji gazowych w eksperymentach, które łatwiej odmierzać niż ważyć. Tak więc w równych objętościach różnych gazów, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, znajduje się taka sama ilość molekuł.

Mol dowolnego pierwiastka lub związku w stanie gazowym w warunkach normalnych (tj. 0°C , 1013 hPa) zajmuje zawsze objętość równą około $22,4 \text{ dm}^3$. Ta objętość jest nazywana **objętością molową gazów**.

Jednostką energii jest elektronowolt (eV)

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Jednostką ładunku elektrycznego w skali atomowej jest ładunek elementarny, tzn. ładunek jednego elektronu.

$$1 e = 1,602 \cdot 10^{-19} C.$$

Ładunek i mola elektronów wynosi 96485,3365 C/mol (**stała Faradaya**)

Długość w skali atomowej wyraża się za pomocą podwielokrotności metra:

$$1 \text{ nm (nanometr)} = 10^{-9} \text{ m} \text{ lub } 1 \text{ pm (pikometr)} = 10^{-12} \text{ m}.$$

Najważniejsze stałe fizyczne podano w tablicy II.

Prawo zachowania masy i prawo stałości składu

Michail Łomonosow i Antoine Lavoisier, teoretycznie i doświadczalnie, udowodnili podstawowe prawo rządzące przebiegiem reakcji chemicznych tzw. prawo zachowania masy:

Masa substancji użytych do reakcji równa się masie substancji powstających w wyniku reakcji.

Z tego prawa wynika, że zawsze masa wszystkich reagentów (substratów i produktów) biorących udział w reakcji chemicznej nie ulegnie zmianie.

Reagenty to substancje biorące udział w reakcji chemicznej. Jest to pojęcie ogólne dla substratów i produktów.

Z punktu widzenia teorii atomowo-cząsteczkowej prawo zachowania masy substancji tłumaczy się tym, że w czasie reakcji atomy nie znikają ani nie powstają z niczego, liczba ich pozostaje niezmienna przed i po reakcji. Ponieważ atomy mają stałą masę, prowadzi to do prawa zachowania masy:

Stosunek mas pierwiastków wchodzących w skład związku chemicznego jest stały i charakterystyczny dla danego związku.

Na podstawie prawa zachowania masy stało się możliwe rozwiązanie problemu składu substancji. Każda substancja, niezależnie od tego w jaki sposób jest otrzymywana, zachowuje jednakowy skład jakościowy i ilościowy.

Chemiczne związki dzielą się na nieorganiczne i organiczne. W tablicy III podano teorie podziału związków na kwasy, zasady. Ogólny podział związków chemicznych przedstawia tabela IV.

Pierwiastki łączą się ze sobą w określonym porządku i w określonych stosunkach ilościowych. Dlatego zostało wprowadzone pojęcie **wartościowości pierwiastka**, które określa liczbę atomów wodoru, przypadających w cząsteczce na jeden atom danego pierwiastka. Wartościowość oznacza się cyfrą rzymską w nawiasie po symbolu pierwiastka np. Cl(I), Fe(III), C(IV). Pierwiastki w stanie wolnym wykazują wartościowość zerową. Wartościowość zależy głównie od konfiguracji elektronowej atomów pierwiastka. Ilość elektronów walencyjnych pierwiastków w grupach głównych, określa maksymalną wartościowość pierwiastka w związkach chemicznych.

Bardzo często w chemii używa się też pojęcia **stopnia utlenienia**, co określa liczbę elektronów, które dany atom przekazał lub przyjął od innego atomu w ramach tworzenia z nim wiązania chemicznego. Może to oznaczać zarówno pełne przekazanie elektronu innemu atomowi (lub ich grupie), co prowadzi do powstawania wiązania jonowego, lub tylko częściowe przekazanie elektronów w formie wiązania kowalencyjnego.

Aby określić stopień utlenienia pierwiastka stosuje się następujące reguły:

- stopień utlenienia pierwiastka w stanie wolnym jest równy zero,
- stopień utlenienia tlenu w związkach z innymi pierwiastkami jest równy -2, z wyjątkiem nadtlenków, w których jest równy -1 (H_2O_2) i fluorku tlenu, w którym wynosi +2 (OF_2),
- stopień utlenienia wodoru w związkach z innymi pierwiastkami jest równy +1, z wyjątkiem wodorków metali, w których wynosi -1 (np. NaH , CaH_2),
- stopień utlenienia fluoru we wszystkich związkach jest równy -1,
- maksymalny stopień utlenienia pierwiastków grup głównych jest równy ostatniej cyfrze numeru grupy układu okresowego,
- suma stopni utlenienia wszystkich atomów w cząsteczce równa jest zero, a w jonie równa jest jego ładunkowi,
- metale mogą przyjmować tylko dodatnie stopnie utlenienia (wszystkie litowce +1, a berylówce +2),
- w przypadkach nie objętych powyższymi regułami ujemne stopnie utlenienia należy przypisywać pierwiastkom o większej elektroujemności (np. w CS_2 , węgiel +4, siarka -2).

Reakcje chemiczne można sklasyfikować pod wieloma aspektami, np. ze względu na:

- Charakter przemian:
 - reakcja syntezy ($A + B = C$),
 - reakcja rozkładu ($A = B + C$),
 - reakcja wymiany ($AB + CD = AD + BC$).
- Zmianę (lub jej brak) stopnia utlenienia pierwiastków:
 - reakcje redoks ($A + 2e^- = A^{2-}$) – zmiana,
 - reakcje jonowe ($AB = A^+ + B^-$) – brak zmiany.
- Bilans energetyczny reakcji:
 - reakcja endotermiczna ($A + B = C - Q$),
 - reakcja egzotermiczna ($A + B = C + Q$).

- Stan fazowy reagentów:
 - reakcja jednofazowa, homogeniczna ($A_{(g)} + B_{(g)} = C_{(g)}$),
 - reakcja wielofazowa, heterogeniczna ($A_{(s)} + B_{(g)} = C_{(g)}$),
gdzie: (s), (c), (g) – stan fazowy reagentów odpowiednio stały, ciekły i gazowy.
- Stan równowagi chemicznej:
 - reakcja odwracalna ($A + B \rightleftharpoons C + D$),
 - reakcja nieodwracalna ($A + B \rightarrow C + D\uparrow$).

Roztworem nazywamy mieszaninę dwóch lub więcej związków chemicznych, która nie rozdziela się w długich okresach czasu. Skład roztworów określa się przez podanie stężenia składników. W roztworach zwykle jeden ze związków chemicznych jest rozpuszczalnikiem, a drugi substancją rozpuszczaną.

Rozpuszczalnik to składnik, którego w roztworze jest najwięcej i w trakcie rozpuszczania nie zmienia swojego stanu skupienia. Ze względu na stan skupienia rozpuszczalnika, roztwory dzieli się na gazowe, ciekłe i stałe. Największą grupę stanowią roztwory ciekłe, które powstają w wyniku rozpuszczenia w cieczy ciała stałego, innej cieczy lub gazu. Najpospolitszym rozpuszczalnikiem ciekłym jest woda.

Roztwory klasyfikuje się ze względu na stan skupienia fazy ciągłej i rozproszonej. Ze względu na rozmiar dyspersji rozróżnia się:

- **roztwory rzeczywiste** średnica cząsteczek substancji rozproszonej $< 1 \text{ nm}$,
- **roztwory koloidalne:** średnica cząsteczek substancji rozproszonej jest większa od średnicy cząsteczek ośrodka rozpraszającego i wynosi 10^{-9} m do 10^{-7} m (1 – 100 nm),
- **zawiesiny** : średnica cząsteczek substancji rozproszonej $> 10^{-7} \text{ m}$.

Koloidy i zawiesiny zalicza się do układów heterogenicznych o rozdrobieniu makroskopowym. Cechą charakterystyczną stanu koloidalnego jest charakterystyczny stopień rozdrobnienia substancji. Układy koloidalne (koloidy), są to układy dyspersyjne, najczęściej dwuskładnikowe, o wyglądzie układów fizycznie jednorodnych, chociaż w rzeczywistości oba składniki nie są ze sobą zmieszane cząsteczkowo. Składnik tworzący fazę ciągłą układu nazywany jest ośrodkiem dyspersyjnym lub rozpraszającym, drugi zaś fazą rozproszoną lub składnikiem rozproszonym. Faza rozproszona składa się z cząstek koloidalnych o wymiarach od 1 do 100 nm, a nawet do 500 nm.

2. PODSTAWY OBLICZEŃ RACHUNKOWYCH

2.1. ZASADY OBLICZEŃ - JEDNOSTKI W UKŁADZIE SI

Układ SI oparty jest na siedmiu wielkościach podstawowych i dwóch uzupełniających (tabela 2.1). Dla każdej z tych wielkości przyjęto jedną jednostkę. Wszystkie inne wielkości fizyczne można zdefiniować za pomocą kombinacji wielkości podstawowych. Uzyskuje się je, podstawiając do wzoru definiującego daną wielkość fizyczną, odpowiadające im jednostki podstawowe i opuszczając występujące we wzorze współczynniki liczbowe. Tak uzyskane jednostki pochodne wraz z jednostkami podstawowymi nazywa się jednostkami głównymi.

Tabela 2.1. Układ jednostek SI

Wielkości fizyczne	Zalecane oznaczenia wielkości	Nazwa jednostki	Oznaczenia jednostek
Podstawowe			
Długość	l	metr	m
Masa	m	kilogram	kg
Czas	t	sekunda	s
Natężenie prądu elektr.	I	amper	A
Temperatura	T	kelwin	K
Światłość	J	kandela	cd
Liczność materii	n	mol	mol
Uzupełniające			
Kąt płaski		radian	rad
Kąt bryłowy		steradian	Sr
Pochodne (wybrane)			
Gęstość	kg/m ³	kilogram na metr sześcienny	kg·m ⁻³
Siła	N	niuton	m·kg·s ⁻²
Ciśnienie, naprężenie	Pa	paskal	m ⁻¹ ·kg·s ⁻² (N/m ²)
Lepkość dynamiczna	paskalosekunda	Pa·s	m ⁻¹ ·kg·s ⁻¹
Energia, praca, ciepło	dżul	J	m ² ·kg·s ⁻² (N·m)
Moc	wat	W	m ² ·kg·s ⁻³ (J/s)
Ciepło molowe	dżul na mol i kelwin	J/(mol·kelwin)	m ² ·kg·s ⁻² ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Ładunek elektryczny	kulomb	C	s·A
Napięcie elektryczne, potencjał elektryczny, siła elektromotoryczna	wolt	V	m ² ·kg·s ⁻² ·A ⁻¹

Niektóre jednostki pochodne, poza symbolami utworzonymi z symboli jednostek podstawowych, uzyskały osobne nazwy, np. kulomb ($C = A \cdot s$), dżul ($J = m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$), paskal ($Pa = N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$).

Oprócz głównych jednostek miar, układ SI dopuszcza stosowanie jednostek krotnych (wielokrotnych i podwielokrotnych). W celu utworzenia jednostki krotnej stosuje się odpowiednie przedrostki (tabela 2.2). Przedrostki, które nie są wielokrotnością trzeciej potęgi (h, da, c) należy stosować tylko dla tych jednostek, które są dotychczas w użyciu, np. można używać jednostkę dm (decymetr). Układ SI przyjmuje zasadę, że jednostki krotne nie mogą mieć własnych nazw, takich jak dawniej stosowany angstrom, mikron itp., a ich nazwy tworzone są za pomocą tylko jednego przedrostka, np. dawny milimikron ($10^{-9} m$) to w układzie SI nanometr. Krotność jednostki masy tworzy się nietypowo, nie od kg, lecz od g, a więc 1000 kg to Mg (megagram). W przypadku jednostek pochodnych zaleca się stosowanie krotności jedynie w liczniku, a więc np. jako jednostkę 1000-krotnie większą od kg/m^3 lepiej jest używać nie $kg/dm^3 = g/cm^3$ lecz Mg/m^3 .

Tabela 2.2. Krotności jednostek miar

Przedrostek	Znaczenie	Oznaczenie	Przedrostek	Znaczenie	Oznaczenie
eksa	10^{18}	E	decy	10^{-1}	d
peta	10^{15}	P	centy	10^{-2}	c
tera	10^{12}	T	mili	10^{-3}	m
giga	10^9	G	mikro	10^{-6}	μ
mega	10^6	M	nano	10^{-9}	n
kilo	10^3	k	piko	10^{-12}	p
hekto	10^2	h	femto	10^{-15}	f
deka	10^1	da	atto	10^{-18}	a

Spotykane są jeszcze jednostki pozaukładowe.

Tabela 2.3. Przeliczenie niektórych jednostek dawniej stosowanych na jednostki SI

Jednostka dawna	Przeliczenie na SI
angstrom	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$
litr	$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$
atmosfera fizyczna	$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ (dokładnie)
stopień Celsjusza	$1^\circ \text{C} = 1 \text{ K}$; $t (^\circ \text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$
kaloria	$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ (dokładnie)

2.2. DOKŁADNOŚĆ OBLICZEŃ

Nauki techniczne, takie jak fizyka czy chemia zajmują się ilościowymi zależnościami między różnymi wielkościami fizycznymi. Wartość określonej wielkości jest iloczynem liczby przez odpowiednią jednostkę miary (np. 100 mol/m³). Wartości liczbowe uzyskuje się z pomiarów. Pomiary wielkości fizycznych są wykonane z pewną skończoną dokładnością. Celem poprawnego pomiaru jest ustalenie przedziału, wewnątrz którego znajduje się rzeczywista wartość. W wyniku pomiaru otrzymuje się wartość wielkości fizycznej (W), obciążoną pewnym błędem bezwzględnym, co zapisuje się następująco:

$$W = 12,52 \pm 0,05 \text{ lub ogólnie } W = M \pm F.$$

Często danej wielkości fizycznej nie mierzy się bezpośrednio, lecz jej wartość oblicza się z wartości kilku innych wielkości fizycznych. W takim przypadku należy określić błąd wartości obliczonej, korzystając ze znanych granic dokładności pierwotnych wartości. A zatem:

Przypadek 1.

F jest maksymalnym błędem wartości M , to:

- 1) błąd maksymalny sumy lub różnicy kilku wartości jest sumą błędów poszczególnych wartości:

$$a - b + c = M_a - M_b + M_c; \pm (F_a + F_b + F_c),$$

a błąd względny F/M sumy jest zawarty między najmniejszym a największym błędem względnym F_i / M_i , poszczególnych składników,

- 2) błąd względny iloczynu lub ilorazu kilku wartości jest równy sumie błędów względnych poszczególnych czynników, stąd wynika, że:

$$\frac{ab}{c} = \frac{M_a M_b}{M_c} \pm \frac{M_a M_b}{M_c} \left(\frac{F_a}{M_a} + \frac{F_b}{M_b} + \frac{F_c}{M_c} \right)$$

$$a^n = M_a^n \pm M_a^n \cdot n \frac{F_a}{M_a}$$

$$\sqrt[n]{a} = \sqrt[n]{M_a} \pm \sqrt[n]{M_a} \frac{1}{n} \frac{F_a}{M_a}$$

M jest wartością średnią, uzyskaną z n pomiarów, natomiast F jest średnim błędem wartości średniej.

Ze względu na uciążliwość zapisu wartości liczbowych z podawaniem ich błędów można stosować zapis uproszczony, zakładając, że ostatnia cyfra znacząca jest niepewna w granicach ± 1 .

Jeżeli takie uproszczenie jest dla podającego wynik nie do przyjęcia należy wówczas podać zarówno wartość średnią jak i błąd.

Aby błąd wartości uzyskanej z obliczeń był zgodny z błędem wynikającym z błędów danych wyjściowych, można przy wykonywaniu rachunków stosować pewne zasady oparte na pojęciu **cyfry znaczące**. Cyfry znaczące są to wszystkie cyfry, począwszy od pierwszej nie będącej zerem do ostatniej zapisanej po przecinku.

Np. liczba 0,012301070 ma 8 cyfr znaczących. W przypadku gdy liczba nie ma cyfr po przecinku, końcowe zera nie muszą być cyframi znaczącymi i dlatego np. liczbę 37100 należy zapisywać: $3,71 \cdot 10^4$ (3 cyfry znaczące), $3,710 \cdot 10^4$ (4 cyfry znaczące) lub $3,7100 \cdot 10^4$ (5 cyfr znaczących).

- Przy mnożeniu i dzieleniu wartości liczbowych należy zachować w wyniku tyle cyfr znaczących, ile jest ich w tej wartości, która ma najmniejszą liczbę cyfr znaczących, np: $W = 2,7 \cdot 1,34 = 3,6$, ale $2,700 \cdot 1,34 = 3,62$. Podobnie, przy podnoszeniu do potęgi i wyciąganiu pierwiastka z wartości liczbowej, w wyniku należy zachować tyle cyfr znaczących, ile ich ma dana wartość.
- Przy dodawaniu i odejmowaniu błędy mogą się sumować, ale mogą się również wzajemnie kompensować. Przy dodawaniu niewielu liczb (np. dwóch) dla uproszczenia obliczeń zwykle przyjmuje się, że dokładność wyniku jest taka sama jak najmniej dokładnego składnika sumy.
- Logarytmy liczb o dwu lub więcej cyfrach znaczących mają mantysy o takiej samej ilości cyfr znaczących co liczba logarytmowana. Na przykład: $\log 0,20 = -0,70$, ale $\log 2,00 \cdot 10^{45} = 45,301$.
- We wszystkich obliczeniach pośrednich należy zachować o jedną cyfrę znaczącą więcej, niż to wynika z reguł podanych w powyższych punktach, np. $2,5 \cdot 2,33 \sim 5,825$ do dalszych obliczeń należy przyjąć liczbę 5,82, a nie 5,8 ale ostateczny wynik zaokrąglić do dwóch cyfr znaczących.
- Przy zaokrągleniu wyników obliczeń do liczby cyfr wynikającej z dokładności danych stosuje się następujące reguły:
 - jeżeli zaokrąglana końcówka ma cyfrę od 0 do 4, lub od 0 do 49, lub od 0 do 499, itd., to się je odrzuca;
Przykładowo, zaokrąglając liczbę 7,63 do dwóch cyfr znaczących otrzymamy 7,6 a liczbę 6,735 do dwóch cyfr znaczących podajemy jako równą 6,7 bo zaokrąglana końcówka w liczbie 6,735 to 35, i jest ona mniejsza od 49;
 - przy odrzucanej końcówce, zaczynającej się od cyfr 6, 7, 8 lub 9, (lub od 51 do 99, czy też od 501 do 999, itd.) ostatnią cyfrę pozostającą powiększa się o 1, np: $6,653 = 6,7$;
 - jeżeli odrzuconą końcówką jest cyfra 5 lub cyfra 5, po której są same zera, pozostająca cyfra powinna być parzysta, np. $8,650 = 8,6$ ale $8,75 = 8,8$.

- W obliczeniach, w których dane wyjściowe mają bardzo dużą dokładność, należy przed wykonaniem działań zaokrąglić wyjściowe wartości liczbowe tak, aby miały najwyżej o jedną cyfrę znaczącą więcej (przy dzieleniu lub mnożeniu) lub o jedno miejsce dziesiętne więcej (przy odejmowaniu lub dodawaniu), niż najmniej dokładna wartość.

Należy przy tym pamiętać, że dokładność otrzymanego wyniku zależy nie tylko od dokładności danych wyjściowych i użytych stałych fizycznych, lecz często także od dokładności zastosowanych praw fizycznych, i tak np. prawo gazowe $pV = nRT$ nie jest prawdziwe z dowolną dokładnością dla gazów rzeczywistych.

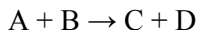
2.3. PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH

2.3.1. Obliczenia stechiometryczne

Obliczenia stechiometryczne reakcji chemicznych opierają się na zasadach, związanych z podstawowym prawem zachowania materii tj. masy i energii. Ze względu na małe zmiany energetyczne, można przyjąć za słuszne prawo zachowania masy.

Z prawa zachowania masy wynika konieczność bilansowania równań reakcji chemicznej, tj. takiego doboru współczynników stechiometrycznych równania chemicznego, w którym nastąpi zrównanie liczby (moli) atomów, znajdujących się po lewej i prawej stronie równania.

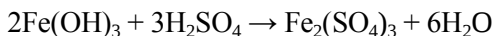
Zgodnie z tym prawem dla reakcji:



prawdziwe jest równanie:

$$m_A + m_B = m_C + m_D$$

Równanie reakcji chemicznej jest skróconą, a jednocześnie precyzyjną formą zapisu procesu chemicznego.



Zapis powyższej reakcji chemicznej ma następujące znaczenie:

- wodorotlenek żelaza III reaguje z kwasem siarkowym, w wyniku reakcji powstaje siarczan żelaza i woda,
- dwie cząsteczki wodorotlenku żelaza reagują z trzema cząsteczkami kwasu siarkowego, w wyniku reakcji powstaje jedna cząsteczka siarczanu żelaza i sześć cząsteczek wody,
- dwa mole (dwie cząsteczki) wodorotlenku żelaza reagują z trzema molaми kwasu siarkowego, w wyniku reakcji powstaje jeden mol siarczanu żelaza i sześć moli wody.

Stosunki wagowe w reakcjach chemicznych.

Reakcje przebiegające w roztworach wodnych są najczęściej reakcjami pomiędzy jonami. Pisanie równań w postaci jonowej ma tę zaletę, że pozwala przedstawić rzeczywisty przebieg reakcji w roztworze, a ponadto upraszcza uzgadnianie reakcji czyli obliczenia współczynników stechiometrycznych. Wyraźne też ułatwienia występują w przypadku reakcji redoks.

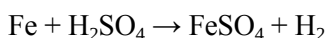
Równanie reakcji mówi o tym, w jakich stosunkach molowych reagują ze sobą poszczególne substancje. Mając do dyspozycji tablice mas atomowych można obliczyć również stosunki wagowe wszystkich reagentów.

Przykład 1.

W jakich stosunkach wagowych przebiega reakcja rozpuszczania żelaza w kwasie siarkowym?

Rozwiązanie:

Rozpatrując reakcję pomiędzy metalicznym żelazem i kwasem siarkowym:



można stwierdzić, że 1 mol atomów żelaza reaguje z jednym molem kwasu siarkowego, w wyniku reakcji powstaje 1 mol siarczanu żelaza (II) i mol wodoru.

Korzystając z tablic mas atomowych (Tablica I) można obliczyć masy molowe poszczególnych substancji:

masa mola Fe = 55,85 g $\approx$ 56 g,

masa molowa H_2SO_4 = $(2 \cdot 1,008 + 32,06 + 4 \cdot 16,00)$ g = 98,076 $\approx$ 98 g,

masa molowa FeSO_4 = $(55,85 + 32,06 + 4 \cdot 16,00)$ g = 151,91 g $\approx$ 152 g,

masa molowa H_2 = $2 \cdot 1,008$ g = 2,016 g $\approx$ 2 g.

Tak więc zapis reakcji można odczytać następująco:

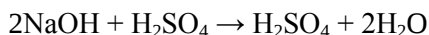
56 g żelaza reaguje z 98 g kwasu siarkowego i w wyniku reakcji powstaje 152 g siarczanu (VI) żelazowego (II) oraz dwa gramy wodoru.

Na tej podstawie można obliczyć z prostej proporcji, ile każdego z produktów utworzy się z dowolnej ilości substratów lub ile substratów potrzeba do otrzymania określonej ilości jednego z produktów.

Przykład 2.

Ile g wodorotlenku sodowego przereagowuje z 49 g kwasu siarkowego (przy założeniu, że kwas jest 100%)?

Rozwiązanie:



co można odczytać następująco: dwa mole NaOH reaguje z jednym molem H_2SO_4 i w wyniku reakcji powstaje 1 mol Na_2SO_4 i 2 mol wody.

Obliczanie mas molowych substratów z dokładnością do liczb całkowitych:

1 mol NaOH = (23 + 16 + 1) g = 40 g, 1 mol H₂SO₄ = (2·1 + 32 + 4·16) g = 98 g

Z równania reakcji:

2 · 40 g NaOH – 98 g H₂SO₄

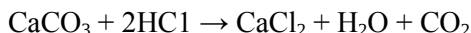
x g NaOH - 49 g H₂SO₄

$$x = \frac{2 \cdot 40 \cdot 49}{98} \text{ g NaOH} = 40 \text{ g NaOH}$$

Przykład 3.

Ile kilogramów dwutlenku węgla powstanie, działając kwasem solnym na 25 kg węglanu wapnia?

Rozwiązanie:



Z równania reakcji wynika, że z jednego mola CaCO₃ powstaje 1 mol CO₂,
jak również z 1 kmol CaCO₃ - 1 kmol CO₂.

Masa 1 kmol CaCO₃ = (40 + 12 + 3·16) kg = 100 kg

Masa 1 kmol CO₂ = (12 + 2·16) kg = 44 kg

z 100 kg CaCO₃ – 44 kg CO₂

z 25 kg CaCO₃ – x kgCO₂

$$x = \frac{44 \cdot 25}{100} \text{ kgCO}_2 = 11 \text{ kgCO}_2$$

Przekład 4.

Obliczyć zawartość miedzi w zasadowym węglanie miedziowym o wzorze: CuCO₃·Cu(OH)₂.

Rozwiązanie:

W tym przypadku nie zachodzi żadna reakcja chemiczna. Jedynie na podstawie wzoru chemicznego można stwierdzić, że w jednym molu zasadowego węglanu miedziowego znajdują się dwa mole atomów miedzi (w jednej cząsteczce związku – dwa atomy miedzi).

Obliczanie masy 1 mol zasadowego węglanu miedziowego, z dokładnością do 0,1 g:

CuCO₃·Cu(OH)₂ = (2 · 63,6 + 12,0 + 5 · 16,0 + 2) g = 219,2 g.

w 219,2 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ znajduje się $2 \cdot 63,6$ g Cu

219,2 g – 100%

$2 \cdot 63,6$ g – x

$$x = \frac{2 \cdot 63,6 \cdot 100}{219,2} \% \approx 55,7\%$$

Stosunki objętościowe w reakcjach chemicznych

Bywają reakcje chemiczne, z których reagują bądź powstają substancje w stanie gazowym. Często należy obliczyć objętość tego gazu, a wiadomo, że ich ciężary właściwe ulegają zmianie w różnych warunkach termodynamicznych, tzn. wraz ze zmianami temperatury i ciśnienia.

Z kinetyczno-molekularnej teorii gazów wynika, że gaz doskonały w warunkach normalnych (temp 273K i ciśnienie atmosferyczne) zajmuje objętość $22,4 \text{ dm}^3 = 22,4 \text{ l}$.

W przybliżeniu można przyjąć, że gazy rzeczywiste stosują się do tego prawa, a więc 1 mol dowolnego gazu w warunkach normalnych zajmuje objętość 22,4 l.

Pamiętać należy, że wszystkie pierwiastki gazowe z wyjątkiem gazów szlachetnych występują w cząsteczkach dwuatomowych.

Jeżeli gaz znajduje się w innych warunkach ciśnienia i temperatury łatwo obliczyć jego objętość, stosując równanie stanu gazu $pV = nRT$:

$$\frac{p_0 \cdot v_0}{T_0} = \frac{p_1 \cdot v_1}{T_1}$$

We wzorze :

$p_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$, $v_0 = 22,4 \text{ dm}^3$

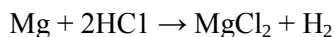
P_1 , T_1 , v_1 - ciśnienie, temperatura (w skali bezwzględnej) i objętość gazu w warunkach podanych.

Przykład 1.

Ile litrów wodoru w warunkach normalnych wydzieli się w reakcji 50 g magnezu z kwasem solnym?

Rozwiązanie:

Zapis równania reakcji:



Z równania reakcji wynika, że z 1 mol magnezu powstaje 1 mol wodoru, a więc w warunkach normalnych $22,4 \text{ dm}^3$.

Z Tablicy I masa 1 mol Mg = 24,312 $\approx$ 24,3 g

$$\begin{array}{l} 24,3 \text{ g Mg} - 22,4 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \\ \text{z } 50 \text{ g Mg} - x \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \end{array}$$

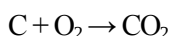
$$x = \frac{50 \cdot 22,4}{24,3} \text{ dm}^3 \text{ H}_2 = 46,1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$$

Przykład 2.

Ile m³ tlenu (warunki normalne) potrzeba do spalenia 10 kg czystego węgla?

Rozwiązanie:

Zapis równania reakcji:



Z równania reakcji wynika, że 1 kmol węgla reaguje z 1 kmol tlenu.

1 kmol C = 12 kg

1 kmol O₂ w warunkach normalnych zajmuje 22,4 m³.

$$\begin{array}{l} 12 \text{ kg C} - 22,4 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \\ \text{z } 10 \text{ kg C} - x \text{ m}^3 \text{ O}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{10 \cdot 22,4}{12} \text{ m}^3 \text{ O}_2 = 18,7 \text{ m}^3 \text{ O}_2$$

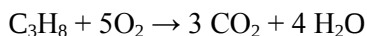
Przykład 3.

Ile m³ powietrza potrzeba do spalenia 2 m³ gazowego propanu C₃H₈? (objętości reagujących gazów podane są w warunkach normalnych).

Rozwiązanie:

Jedynym składnikiem powietrza biorącym udział w spalaniu propanu jest tlen. Stanowi on 21% (objętościowych) powietrza.

Zapisujemy równanie reakcji:



1 kmol propanu tzn. 22,4 m³ propanu (warunki normalne) reaguje z 5 kmol tlenu tzn. 5 $\cdot$ 22,4 m³ tlenu (warunki normalne).

Wobec tego 1 mol propanu reaguje z 5 mol tlenu, a 2 mol propanu z 10 mmol tlenu.

$$\begin{array}{r} 22,4 \text{ m}^3 \text{ propanu} - 5 \cdot 22,4 \text{ m}^3 \text{ tlenu} \\ 2 \text{ m}^3 \text{ propanu} - \quad x \quad \text{m}^3 \text{ tlenu} \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 5 \cdot 22,4}{22,4} \text{ m}^3 \text{O}_2 = 10 \text{ m}^3 \text{O}_2$$

Obliczamy ilość powietrza:

$$\begin{array}{r} 10 \text{ m}^3 \text{ tlenu} - 21\% \\ x \text{ m}^3 - 100\% \end{array}$$

$$x = \frac{10 \cdot 100}{21} \text{ m}^3 = 47 \text{ m}^3$$

2.3.2. Stężenia roztworów i ich przeliczanie

Roztwory są mieszaninami wieloskładnikowymi, a ilościowy skład mieszaniny określony jest stężeniem poszczególnych składników, czyli zawartością danej substancji w jednostce masy lub objętości roztworu.

Stężenia roztworów, wyrażone na kilka sposobów, mają zastosowanie w różnych obliczeniach chemicznych. Dlatego istnieje konieczność poznania stosowanych stężeń i nabycia umiejętności ich przeliczania (Tablica V).

Stężenie procentowe

Stężenie to wyraża liczbę gramów danego składnika w 100 g roztworu. (procent wagowy). Można to zapisać wzorem:

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

gdzie: c_p – procent wagowy [%],

m_s – masy substancji rozpuszczonej [g],

m_r – masa roztworu [g].

Masa roztworu to suma masy substancji rozpuszczonej i masy rozpuszczalnika (m_{rozp}). Można zapisać:

$$c_p = \frac{m_s}{m_s + m_{\text{rozp}}} \cdot 100\%$$

W laboratoriach chemicznych wygodniej jest operować objętością roztworów, a nie masą, dlatego roztwór o określonym stężeniu procentowym należy przeliczyć na inne jednostki stężenia, gdzie ilość substancji odniesiona jest do objętości. W takim przypadku niezbędna jest znajomość gęstości danego roztworu ($m_r = V_r \cdot \rho_r$). Stężenie procentowe w odróżnieniu od pozostałych, jest niezależne od chemicznej budowy cząsteczek substancji rozpuszczonej.

Stężenie molowe

Stężenie molowe jest to stosunek liczby moli danego składnika substancji do objętości V roztworu, podanej w dm^3 (litrach).

Stężenia molowe oznaczamy literą c_i (np. roztwór 1 mol/dm^3 – 1-molowy, inny zapis to: 1M, 3 M, 0,25 M itd.).

Stężenie molowe można opisać wzorem:

$$c_i = \frac{n_i}{V_r}$$

gdzie: c_i – stężenie molowe składnika i [mol/dm^3],

n_i – ilość moli składnika i [mol],

V_r – objętość roztworu [dm^3].

Liczba moli danego składnika i (n_i) wyraża się wzorem:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

gdzie: m_i – masa danego składnika [g],

M_i – masa molowa danego składnika [g/mol].

$$c_i = \frac{m_i(\text{g})}{M_i(\text{g/mol}) \cdot V_r(\text{dm}^3)}$$

gdzie: c_i – stężenie molowe substancji i-tego składnika

m_s – masa substancji i – tego składnika [g],

V_r – ilość roztworu [dm^3],

M_i – masa molowa substancji i-tego składnika [g/mol].

Stężenie molowe wyraża się w jednostkach: mol/dm^3 jak również mmol/cm^3 i kmol/m^3 .

Przeliczenie stężeń molowych na procentowe (procent wagowy) możliwe jest jedynie pod warunkiem, że znana jest gęstość roztworu ρ_r .

$$c_p \% = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{m_s}{V_r \cdot \rho_r} \cdot 100\% = \frac{c_i \cdot M_i}{\rho_r} \cdot 100\%$$

Ułamek molowy danego składnika jest to stosunek liczby moli składnika i-tego do sumy moli wszystkich składników w roztworze:

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

gdzie: x_i – ułamek molowy składnika i-tego,

n_i – liczba moli składnika i-tego,

$\sum n_i$ – całkowita liczba moli wszystkich składników w roztworze.

Stężenia wyrażone uławkami molowymi stosuje się głównie w chemii fizycznej.

Stężenia poza układem SI

Stężenie normalne jest to stosunek liczby wali n_w danego składnika substancji do objętości V roztworu, podanej w dm^3 .

$$c_{ni} = \frac{n_{wi}}{V_r}$$

gdzie: c_{ni} – stężenie normalne i-tego składnika [val/dm^3]

n_{wi} – ilość wali składnika i [val]

V_r – objętość roztworu [dm^3]

Liczba wali danego składnika i (n_{wi}) wyraża się wzorem:

$$n_{wi} = \frac{m_i \cdot z}{M_i} = n_i \cdot z$$

gdzie: m_i – masa danego składnika [g]

M_i – masa molowa danego składnika [g/mol]

z – liczba moli elektronów, wg reakcji chemicznej.

Masa jednego wala (M_{wi}) jest to taka ilość substancji, która odpowiada w konkretnej reakcji chemicznej jednemu molowi elektronów (gdy $z = 1$ to $M_{wi} = M_i$ natomiast gdy $z = \text{np. } 3$, to $M_{wi} = M_i/3$).

$$c_{ni} = \frac{m_s \cdot z}{M_i \cdot V_r}$$

W materiałach domieszkowych stężenie domieszki jest zwykle bardzo małe i dlatego dopuszczono do stosowania w układzie SI **jednostki ppm** z ang. parts per milion.

$$1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg/kg}$$

lub jeszcze mniejsze **ppb** (parts per billion) lub **ppt** (parts per trillion). Podane jednostki wynoszą odpowiednio 10^{-9} kg/kg i 10^{-12} kg/kg .

Przykład 1.

Rozpuszczono 25 g chlorku sodu w 100 g wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie:

Wykorzystanie wzoru na stężenie procentowe:

$$c_p = \frac{m_s}{m_s + m_{\text{rozp}}} \cdot 100\% = \frac{25}{25 + 100} \cdot 100 = \frac{2500}{125} = 20\%$$

Przykład 2.

Do 500 cm³ wody dodano 100 cm³ 96%-owego H₂SO₄ o gęstości 1,84 g/cm³. Oblicz stężenie procentowe po rozcieńczeniu.

Rozwiązanie:

Masa stężonego roztworu kwasu wynosi:

$$100 \text{ cm}^3 \cdot 1,84 \text{ g/cm}^3 = 184 \text{ g}$$

w tym czystego kwasu jest:

$$96\% = \frac{m_s \cdot 100\%}{184 \text{ g}}$$

$$m_s = \frac{96\% \cdot 184 \text{ g}}{100\%} = 176,64 \text{ g} \approx 177 \text{ g}$$

ze względu na to, że gęstość wody w przybliżeniu wynosi 1 g/dm³, więc po rozcieńczeniu stężenie procentowe wynosi:

$$c_p = \frac{177 \cdot 100\%}{184 + 500} \approx 25,9\%$$

Przykład 3.

Obliczyć stężenie procentowe 12 M HCl, jeśli jego gęstość wynosi 1,19 kg/dm³.

Rozwiązanie:

Obliczamy masę mola HCl $M_{\text{HCl}} = (1,01 + 35,45) \text{ g} = 36,46 \text{ g}$.

Obliczamy masę HCl zawartą w 1 l roztworu - $m_s = 12 \cdot 36,46 \text{ g} = 437,52 \text{ g}$.

Z definicji gęstości: 1 dm³ roztworu waży 1190 g.

Obliczmy stężenie procentowe:

$$c_p = \frac{437,52 \cdot 100\%}{1190} \approx 36,8\%$$

Przykład 4.

Przygotowano 10% roztwór NaOH o gęstości $d = 1,12 \text{ kg/dm}^3$. Obliczyć a) stężenie molowe, b) ułamek molowy NaOH i H₂O.

Rozwiązanie: a)

Aby określić stężenie molowe należy obliczyć masę a następnie liczbę moli w 1 dm³ roztworu:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{c_{p\text{NaOH}} \cdot m}{100} = \frac{10 \cdot 1120 \text{ g}}{100} = 112 \text{ g}$$

Masa molowa NaOH wynosi $23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{112}{40 \text{ g/mol}} = 2,8 \text{ mol}$$

Obliczona wartość jest liczbą moli zawartych w 1 dm^3 roztworu, a więc jest to roztwór 2,8 M.

Rozwiązanie: b)

Aby określić ułamki molowe należy obliczyć liczbę moli NaOH i H_2O w 100 g roztworu.

W 100 g 10% roztworu znajduje się 10g NaOH oraz 90 g wody.

Liczba moli NaOH: $10 \text{ g} / 40 \text{ g} = 0,25 \text{ mol}$.

Liczba moli H_2O : $90 / 18 = 5,00 \text{ mol}$

Gdzie: $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$, $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$

Ułamki molowe (x_i) obliczone ze wzorów odpowiednio wynoszą:

$$x_{\text{NaOH}} = \frac{0,25}{0,25 + 5,00} = 0,048$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5,00}{5,00 + 0,25} = 0,952.$$

Suma ułamków molowych wynosi 1: $x_{\text{NaOH}} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,048 + 0,952 = 1$

Przykład 5 .

Rozpuszczono w wodzie 120,0 g węglanu potasowego i rozcieńczono roztwór do objętości 5 dm^3 . Oblicz a) stężenie molowe, b) stężenie normalne.

Rozwiązanie: a)

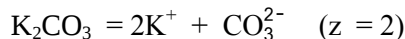
Obliczamy masę jednego mola $\text{K}_2\text{CO}_3 = (2 \cdot 39,1 + 12,0 + 4 \cdot 16,0) \text{ g} = 138,2 \text{ g}$

Otrzymaną wielkość należy wstawić do wzoru na stężenie molowe:

$$C_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{120,0}{138,2 \cdot 5} \approx 0,17 \text{ mol/dm}^3$$

Rozwiązanie: b)

Masa wala $\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{masa mola} / 2 = 138,2 / 2 = 69,1 \text{ g}$



$$C_{\text{nK}_2\text{CO}_3} = \frac{69,1 \cdot 2}{5} \approx 0,35 \text{ val/dm}^3$$

2.3.3. Rozcieńczanie roztworów

Podczas rozcieńczania roztworu masa rozpuszczonej substancji pozostaje niezmienną. Natomiast objętość roztworu jest sumą algebraiczną objętości zmieszanych.

Przykład 1.

Do 200 g roztworu NaOH o stężeniu 20% (wagowo) dodano 200 g wody. Oblicz stężenie rozcieńczonego roztworu.

Rozwiązanie:

Obliczanie masy substancji rozpuszczonej tj. NaOH:

$$m_s = \frac{20\% \cdot 200 \text{ g}}{100\%} = 40 \text{ g}$$

Masa roztworu po rozcieńczeniu wyniosła:

$$m_r = 200 \text{ g} + 200 \text{ g} = 400 \text{ g}.$$

$$c_p \text{ NaOH} = \frac{40 \text{ g} \cdot 100\%}{400 \text{ g}} = 10,0\%$$

2.3.4. Mieszanie roztworów o różnych stężeniach

Po zmieszaniu dwóch roztworów tej samej substancji otrzymuje się roztwór, w którym zawartość substancji rozpuszczonej równa jest sumie jej zawartości w roztworach początkowych:

$$m_i^k = m_i^{P1} + m_i^{P2}$$

gdzie: m_i^k – masa danego składnika (i) zawarta w roztworze końcowym,

m_i^{P1} – masa danego składnika (i) zawarta w roztworze o stężeniu procentowym c_{p1}

m_i^{P2} – masa danego składnika zawarta w roztworze o stężeniu procentowym c_{p2} .

Z definicji stężenia procentowego wynika, że

$$m_i^k = \frac{c_{pk} \cdot m^k}{100}$$

$$m_i^{P1} = \frac{c_{p1} \cdot m^{P1}}{100}$$

$$m_i^{P2} = \frac{c_{p2} \cdot m^{P2}}{100}$$

gdzie: c_{pk} , c_{p1} , c_{p2} – stężenia procentowe roztworów: końcowego oraz początkowych

m^k , m^{P1} , m^{P2} – masy roztworów: końcowego oraz początkowych (o stężeniu c_{p1} i c_{p2})

Po podstawieniu określonych wartości mas substancji do wzoru na m_i^k otrzymamy:

$$c_{pk}m^k = c_{p1}m^{P1} + c_{p2}m^{P2}$$

Końcowa masa roztworu jest również sumą mas roztworów początkowych:

$$m^k = m^{P1} + m^{P2}$$

a więc bilans masy substancji rozpuszczonej w zmieszonym roztworze można zapisać następująco:

$$c_{pk}(m^{P1} + m^{P2}) = c_{p1}m^{P1} + c_{p2}m^{P2}$$

Przykład 1.

Ile gramów roztworu kwasu solnego (1) o stężeniu 35,2% należy dodać do 250 g roztworu tego kwasu o stężeniu 10,5% (2), aby otrzymać roztwór o stężeniu 20%?

Rozwiązanie (I sposób)

Obliczania wykonujemy na podstawie równania bilansowego. Wielkością szukaną jest masa początkowa drugiego roztworu m^{P2} . Po przekształceniu wzoru, otrzymujemy:

$$m^{P2} = \frac{m^{P1}(c_{pk} - c_{p1})}{c_{p2} - c_{pk}}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy ilość roztworu HCl o stężeniu 35,2% jaką należy dodać, aby uzyskać roztwór 20%.

$$m^{P2} = \frac{250 \text{ g} \cdot (20 - 10,5)}{35,2 - 20} = 156 \text{ g}$$

Rozwiązanie (II sposób)

Skład mieszaniny roztworów można również oznaczyć w prosty sposób, korzystając z tzw. schematu krzyżowego. Aby z roztworu o stężeniu c_{p1} i roztworu o stężeniu c_{p2} otrzymać roztwór o stężeniu c_{pk} , układa się następujący schemat:

Po lewej stronie umieszcza się stężenia roztworów początkowych c_{p1} i c_{p2} ; zwykle większe stężenie u góry oznaczone jako c_{p1} , a mniejsze u dołu jako c_{p2} .

W środku umieszcza się stężenie roztworu końcowego c_{pk} .

Po prawej stronie umieszcza się różnicę stężeń początkowego i końcowego:
u góry $c_{pk} - c_{p2}$, a u dołu $c_{p1} - c_{pk}$ według schematu:

$$\begin{array}{ccc} c_{p1} & \searrow & \nearrow c_{pk} - c_{p2} \\ & c_{pk} & \\ c_{p2} & \nearrow & \searrow c_{p1} - c_{pk} \end{array}$$

Należy mieszać ($c_{pk} - c_{p2}$) części wagowych roztworu o stężeniu c_{p1} oraz ($c_{p1} - c_{pk}$) o stężeniu c_{p2} . Otrzymuje się ($c_{p1} + c_{p2}$) części wagowych żadanego roztworu (o stężeniu c_{pk}).

$$\begin{array}{ccc} 35,2\% & \searrow & \nearrow 9,5\% \\ & 20\% & \\ 10,5\% & \nearrow & \searrow 15,2\% \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 15,2 - 250\text{g} \\ 9,5 - x \end{array}$$

$$x = 156 \text{ g kwasu } 35,2\%$$

Należy mieszać oba kwasy 1 i 2 w stosunku wagowym 9,5:15,2 tj. 156 g:250 g.

2.3.5. Reakcje chemiczne w roztworach

Wiele reakcji chemicznych, zarówno jonowych i redoks, z jakimi spotykają się studenci w laboratorium, to reakcje zachodzące w roztworach wodnych.

Aby obliczyć jakie ilości poszczególnych roztworów zastosować do reakcji, należy poprawnie zapisać reakcję chemiczną, znać stężenia roztworów i sposoby ich przeliczania.

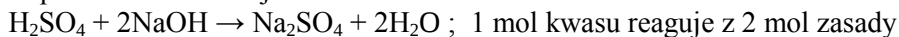
Jeśli znane są objętości reagujących roztworów lub ich masy i gęstości, to znając stężenie jednego z nich można wyliczyć stężenie drugiego.

Przykład 1.

Ile gramów 6%-owego kwasu siarkowego zobojętni roztwór zawierający 10 g wodorotlenku sodowego?

Rozwiązanie:

Zapis równania reakcji:



Obliczanie masy molowej substratów:

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (\text{masa } 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16) \text{ g} = 98 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NaOH}} = (23 + 16 + 1) \text{ g} = 40 \text{ g/mol}$$

Obliczanie ilości (w g) czystego kwasu (100%) potrzebnego do zobojętnienia wodorotlenku.

$$\begin{array}{rcl} z & 98 \text{ g H}_2\text{SO}_4 & - 2 \cdot 40 \text{ g NaOH} \\ z & x \text{ g H}_2\text{SO}_4 & - 10 \text{ g NaOH} \end{array}$$

$$x = \frac{98 \cdot 10}{2 \cdot 40} \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 12,25 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Znając masę kwasu i stężenie procentowe można obliczyć masę roztworu:

$$6\% = \frac{12,25 \cdot 100\%}{m_{\text{roztw}}}$$

$$m_{\text{roztw}} = \frac{12,25 \cdot 100}{6} \text{ g} \approx 204 \text{ g} \quad 6\% - \text{ego roztworu}$$

Przykład 2.

Ile gramów 10%-owego roztworu kwasu octowego zobojętni 25 g 12%-owego roztworu wodorotlenku potasu?

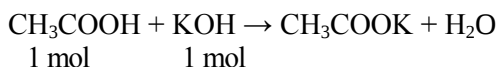
Rozwiązanie:

Obliczanie zawartości KOH w roztworze (m_s)

$$12\% = \frac{m_s \cdot 100\%}{25}$$

$$m_s = \frac{12 \cdot 25}{100} \text{ g} = 2,75 \text{ g KOH}$$

Zapis równania reakcji:



Masa molowa (M) $\text{CH}_3\text{COOH} = (12 + 3 \cdot 1 + 12 + 2 \cdot 16 + 1) \text{ g} = 60 \text{ g/mol}$

Masa molowa $\text{KOH} = (39 + 16 + 1) \text{ g} = 56 \text{ g/mol}$

Z reakcji wynika że:

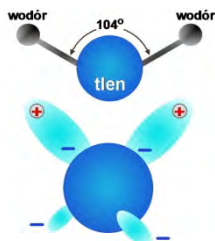
$$\begin{array}{rcl} 60 \text{ g CH}_3\text{COOH} & - & 56 \text{ g KOH} \\ x \text{ g CH}_3\text{COOH} & - & 2,75 \text{ g KOH} \end{array}$$

$$x = \frac{60 \cdot 2,75}{56} \text{ g CH}_3\text{COOH} \approx 2,94 \text{ g CH}_3\text{COOH}$$

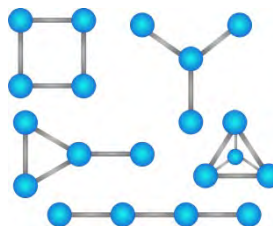
$$m_{\text{roztw}} = \frac{2,94 \cdot 100}{10} = 2,94 \text{ g } 10\% - \text{owego CH}_3\text{COOH}$$

3. ROZTWORY WODNE – STANY RÓWNOWAGOWE

Roztwory wodne, to układy jednofazowe, wieloskładnikowe. Fazą rozpraszającą jest woda natomiast fazą rozproszoną (zdyspergowaną) może być substancja stała, ciekła lub gazowa w rozproszeniu poniżej 1 nm. Są to roztwory rzeczywiste.



Rys 3.1. Częsteczka wody



Rys. 3.2. Przykłady asociatów wody

Polarna budowa cząsteczek wody (rys. 3.1.) powoduje, że powstaje sieć wiązań wodorowych (rys. 3.2.), które są przyczyną **asocjacji wody (hydratacji)**. Istnienie asociatów łańcuchowych, płaskich i przestrzennych jest powodem specyficznych, anomalnych właściwości wody. Woda może wchodzić w reakcje chemiczne z tlenkami metali i niemetalu. Może reagować z solami, wywołując ich **hydrolizę** lub łączyć się z wieloma związkami chemicznymi **tworzyć hydraty**. Duży moment dipolowy (1,8 D) oraz wysoka stała dielektryczna (80) sprawia, że większość substancji rozpuszczonych w wodzie ulega rozproszeniu jonowemu, tj. dysocjacji elektrolitycznej pod wpływem wody jako rozpuszczalnika.

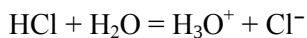
3.1. DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA - ELEKTROLITY

Dysocjacja elektrolityczna jest to rozpad substancji na jony pod wpływem rozpuszczalnika. W takim procesie może zachodzić albo uwalnianie jonów z sieci krystalicznej albo rozpad cząsteczek polarnych (posiadających znaczny, trwały moment dipolowy) na jony. Substancje, które są zbudowane z jonów nazywamy **elektrolitem**, a ich roztwór ma zdolność przewodzenia prądu. Nośnikami prądu są jony dodatnie (kationy) i ujemne (aniony), znajdujące się w roztworze.

Wiele substancji w stanie stałym ma budowę jonową. Należą do nich sole i niektóre mocne zasady np. NaOH, KOH czy $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W takich substancjach rozpuszczanie, szczególnie w rozpuszczalnikach polarnych o wysokiej stałej dielektrycznej, polega na przechodzeniu do roztworu jonów dodatnich i ujemnych. W tym przypadku dysocjacja polega na uwalnianiu jonów z sieci krystalicznej.

W związkach chemicznych, posiadających silnie spolaryzowane wiązania kowalencyjne, takich jak np. kwasy organiczne (dotyczy wiązania pomiędzy atomami wodoru i tlenu w grupie karboksylowej -COOH) lub w większości kwasów nieorganicznych (np. solny, siarkowy), pod wpływem polarnego rozpuszczalnika następuje reakcja chemiczna (rozrywanie cząsteczek kowalencyjnych) z wodą i wytworzenie jonów w roztworze.

W reakcji związku o budowie polarnej z wodą, np. gazowego chlorowodoru:



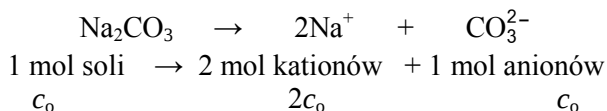
powstaje jon hydroniowy H_3O^+ a nie H^+ , ponieważ jon wodorowy ze względu na bardzo małe rozmiary (kilka rzędów mniejszy od najmniejszego kationu litu), zawsze ulokowany jest w parze elektronowej innego związku chemicznego. Zatem podawany tradycyjnie zapis dysocjacji kwasów, uwzględniający jon H^+ a nie H_3O^+ jest zapisem uproszczonym, aczkolwiek powszechnym, bo często wygodniejszym.

W przypadku amoniaku i zasad organicznych w czasie rozpuszczania w wodzie następuje przyłączanie jonów wodorowych do cząsteczek zasady i uwalnianie jonów wodorotlenkowych (pochodzących z wody). Taki proces, ściśle rzecz ujmując, jest jonizacją a nie dysocjacją, gdyż cząsteczki rozpuszczonego związku nie rozpadają się.

Ilościowo proces dysocjacji elektrolitycznej określają dwie wielkości: stopień dysocjacji i stała dysocjacji.

Przykład dysocjacji soli jonowej:

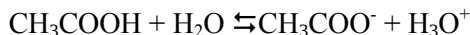
- całkowitą dysocjację elektrolitu, węglanu sodu o stężeniu c_0 ilościowo można przedstawić następująco:



gdzie: c_0 – stężenie początkowe soli.

Przykład dysocjacji słabego kwasu octowego:

- przy niecałkowitej dysocjacji, ilościowy przebieg reakcji jest następujący:



lub w postaci uproszczonej: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$c_0 \qquad \alpha \cdot c_0 = c \qquad \alpha \cdot c_0 = c$$

gdzie: c_0 – stężenie początkowe kwasu,

c – stężenie cząsteczek, zdysocjowanych,

α – stopień dysocjacji.

3.1.1. Stopień dysocjacji elektrolitycznej

Stopień dysocjacji elektrolitycznej oznaczany literą α , jest to stosunek liczby cząsteczek, które rozpadły się na jony n (nie liczby jonów!) do całkowitej liczby cząsteczek danego związku wprowadzonych do roztworu n_o . Wielkość tę można również wyrazić jako iloraz odpowiednich stężeń molowych:

$$\alpha = \frac{n}{n_o} = \frac{c}{c_o}$$

gdzie: α – stopień dysocjacji

n – liczba cząsteczek zdysocjowanych,

n_o – liczba początkowa cząsteczek

c_o – stężenie początkowe,

c – stężenie cząsteczek, zdysocjowanych,

Wartość stopnia dysocjacji podaje się w postaci ułamka lub w procentach.

Stopień dysocjacji zależy od:

- stężenia substancji rozpuszczonej (elektrolitu),
- rodzaju rozpuszczonej substancji,
- rodzaju rozpuszczalnika,
- temperatury,
- obecności stężenia innych substancji znajdujących się w roztworze.

Stopień dysocjacji można określić na podstawie przewodności elektrycznej roztworu, jeśli w roztworze znajduje się tylko jedna substancja dysocjująca, lub na podstawie stężenia jednego z rodzajów jonów (na które rozpada się badana substancja).

Elektrolity

Wartość liczbowa stopnia dysocjacji stanowi kryterium oceny elektrolitu. Wyróżnia się elektrolity mocne, słabe i o średniej mocy. W tablicy VI zostały przedstawione stopnie i stałe dysocjacji elektrolitów o różnej mocy.

W przypadku elektrolitów słabych w stanie równowagi dynamicznej istnieją obok siebie zarówno jony jak i cząsteczki niezdisocjowane. Ponieważ reakcja w roztworze może być przemianą odwracalną, więc do takiego układu można zastosować prawo działania mas, którego matematycznym sformułowaniem jest równanie **stałej równowagi**.

3.1.2. Stała dysocjacji

Stała dysocjacji jest to stała równowagi reakcji dysocjacji słabego elektrolitu, określana jako stosunek iloczynu stężeń molowych produktów dysocjacji (powstałych jonów) do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych. Wartość stałej

dysocjacji jest stała w danej temperaturze i zależy od rodzaju substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika, natomiast nie zależy od stężenia.

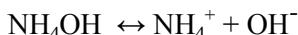
W przypadku dysocjacji słabego kwasu:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

gdzie: K – stała dysocjacji

W przypadku dysocjacji słabej zasady:



$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Ogólnie dla reakcji dysocjacji słabego elektrolitu:



Stała dysocjacji wyraża się ogólnym wzorem:

$$K = \frac{[\text{Kt}^{m+}]^n \cdot [\text{An}^{n-}]^m}{[\text{Kt}_n\text{An}_m]}$$

w którym $[\text{Kt}^{m+}]$ i $[\text{An}^{n-}]$ oznaczają odpowiednio kation i anion, a $[\text{Kt}_n\text{An}_m]$ niedysocjowaną cząsteczkę. Nawiasy kwadratowe – stężenia molowe substancji, których wzory znajdują się w nawiasach.

Na położenie stanu równowagi reakcji dysocjacji elektrolitycznej słabego elektrolitu, a więc na stopień dysocjacji (ale nie na wartość stałej równowagi) wpływają wspólne jony pochodzące od innych związków znajdujących się w roztworze. Na przykład dysocjację NH_4OH można cofnąć przez wprowadzenie do roztworu jonów NH_4^+ dodając NH_4Cl . Elektrolity słabe również przewodzą prąd elektryczny, lecz zależności stężeniowe przewodnictwa elektrolitu słabego od elektrolitu mocnego różnią się znacznie. W tablicy VI przedstawiono stałe dysocjacji wybranych elektrolitów.

Przykłady kwasów słabych i mocnych:

kwas siarkowy (IV) H_2SO_3 – słaby kwas,

kwas siarkowy (VI) H_2SO_4 – mocny kwas,

kwas azotowy (III) HNO_2 – słaby kwas,

kwas azotowy (V) HNO_3 – mocny kwas.

3.2. PRAWO ROZCIĘNCZEŃ OSTWALDA

Dla elektrolitów jedno-wartościowych, to jest takich, których cząsteczka rozpada się na jeden kation jedno-dodatni i jeden anion jedno-ujemny istnieje prosta zależność pomiędzy stałą i stopniem dysocjacji:

np. dla słabego kwasu octowego:



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = c_0 \cdot \alpha; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 \cdot (1 - \alpha);$$

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

gdzie: α – stopień dysocjacji.

Ponieważ K jest stałe, zatem α musi zmieniać się wraz ze stężeniem. Dokładne określenie tej zależności wymaga rozwiązania równania kwadratowego, jednakże dla słabych elektrolitów, gdy $\alpha \ll 1$, można przyjąć, że w mianowniku: $1 - \alpha = 1$, zatem zależność:

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{c}}$$

zwana jest **prawem rozcieńczeń Ostwalda**.

Ze względu na bardzo szeroki zakres wartości stałej dysocjacji dla różnych substancji - często stosuje się funkcję K określoną jako pK i wyrażoną wzorem:

$$pK = -\log K$$

Na podstawie wartości stałej i stopnia dysocjacji można podzielić elektrolity na : mocne, średniej mocy, i słabe (tabela 3.1)

Tabela.3.1. Kryteria podziału elektrolitów

Elektrolit	K	pK	α
mocny	> 1	< 0	1
średniej mocy	$1 \geq K > 10^{-3}$	$0 \leq pK < 3$	$0,1 \leq \alpha < 1$
słaby	$\leq 10^{-3}$	≥ 3	$0 \leq \alpha < 0,1$

Dysocjują nie tylko substancje rozpuszczone, lecz także polarne rozpuszczalniki, np. woda. Należy zaznaczyć, że im bardziej rozcieńczony roztwór, tym większy jest stopień dysocjacji.

Roztwory uważamy za rozcieńczone, jeżeli całkowite stężenie substancji rozpuszczonych nie przekracza $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a dla substancji zdysocjowanych – $1/z \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (gdzie: z – całkowity ładunek kationów, powstających z jednej cząsteczki).

3.3. AKTYWNOŚĆ ROZTWORU

W stężonych roztworach elektrolitów, zwłaszcza mocnych, tworzą się asocjaty jonowe (pary, tryplety itd.), wskutek przyciągania elektrostatycznego, związanego z niewielkimi odległościami między jonami. Liczba aktywnych jonów „ a ” jest mniejsza, niż by to wynikało ze stężenia „ c ”:

$$a = f \cdot c$$

gdzie: a – aktywność roztworu,

f – współczynnik aktywności, przy czym $\lim f = 1$, przy $c \rightarrow 0$.

Im bardziej rozcieńczony jest roztwór, tym wartość aktywności jest bliższa wartości stężenia. Wielkością charakteryzującą oddziaływania elektrostatyczne w roztworze elektrolitu mocnego, jest **siła jonowa inaczej nazywana mocą jonową**, którą oblicza się ze wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

gdzie: I – siła jonowa, c_i stężenie jonu (molowe lub molalne),

z_i – ładunek jonu,

n – całkowita liczba rodzajów jonów w roztworze.

Wpływ siły jonowej na współczynnik aktywności jonu „ i ” najczęściej opisuje się za pomocą równania Debye'a-Hückela:

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2}$$

gdzie: A – stała zależna od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika i temperatury (dla wody w temperaturze 25 °C: $A = 0,509 [(\text{dm}^3)^{1/2} \text{mol}^{-1/2}]$).

Konsekwencją oddziaływań elektrostatycznych w roztworach jest spadek współczynników aktywności, co ma wpływ na wartości stałych dysocjacji kwasów i zasad, obliczonych na podstawie stężeń (stałych dysocjacji stężeniowych). W przypadku soli trudno rozpuszczalnej zmieni się tzw. stężeniowy iloczyn rozpuszczalności soli, podczas gdy termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności wyrażony poprzez aktywności jonów pozostaje niezależny od stężeń innych jonów i cząsteczek w roztworze.

Wprowadzenie współczynnika aktywności pozwala wyjaśnić obserwowany fakt zwiększenia rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej w obecności obojętnych elektrolitów. W analizie chemicznej zjawisko to nazywane jest **efektem solnym** i jest bardzo często wykorzystywane przy roztwarzaniu substancji.

3.4. PRZEWODNICTWO ELEKTROLITU

Przewodnictwo elektrolitu jest wskaźnikiem zawartości soli rozpuszczonych w roztworze i wyraża się za pomocą jednostek, które są odwrotnością oporu, ohm^{-1} albo w simensach (S). Przewodnictwo właściwe to odwrotność oporu właściwego, które wyraża się w $\text{simens} \cdot \text{m}^{-1}$.

Zdolność roztworu elektrolitu do przewodzenia prądu określa przewodnictwo elektryczne roztworu Γ , które jest odwrotnością oporu stawianego przez ten roztwór.

Wielkością, która pozwala na łatwe porównanie zdolności przewodzenia prądu przez różne elektrolity jest **przewodnictwo molowe λ** . Jest to zdolność przewodzenia prądu przez objętość roztworu zawierającą 1 mol ładunków dowolnego znaku, dodatnich lub ujemnych, znajdującą się pomiędzy elektrodami o jednostkowej powierzchni efektywnej.

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 10^{-3}$$

gdzie: λ – przewodnictwo molowe elektrolitu,

κ – przewodnictwo właściwe $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\text{simens} \cdot \text{m}^{-1} = \text{om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),

c – stężenie wyrażone w molach jonów/ dm^3 ,

10^{-3} – współczynnik, wynikający z przeliczenia jednostek.

Przewodnictwo właściwe (κ) jest to odwrotność oporu (rezystancji) słupa cieczy (1cm^3), zawartego pomiędzy dwoma elektrodami platynowymi o powierzchni $s = 1\text{cm}^2$ w odległości $l = 1\text{cm}$. W praktyce ze względu na trudności w wykonaniu takiego układu, stosuje się naczynko pomiarowe o wymiarach zbliżonych, które kalibruje się we wzorcowych roztworach (KCl). W wyniku kalibracji otrzymuje się współczynnik "k" zwany stałą naczynka, który spełnia równanie:

$$\kappa = k \cdot \Gamma \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$$

gdzie: Γ – przewodność badanego elektrolitu [S] (simensy)

$$\Gamma = \kappa \cdot \frac{s}{l} \equiv \frac{\kappa}{k}$$

Przewodnictwo właściwe jest cechą charakterystyczną roztworu elektrolitu i zależy od liczby jonów zawartych w jednostkowej objętości, a więc silnie zależy od stężenia roztworu tego elektrolitu. W roztworach rozcieńczonych przewodnictwo właściwe κ rośnie liniowo ze wzrostem stężenia elektrolitu. Tablica VII i VIII przedstawia wartości przewodnictwa wybranych elektrolitów.

Fakt, że przewodnictwo właściwe jest funkcją stężenia elektrolitu wykorzystany jest w analizie ilościowej.

Pomiaru przewodności „dokonuje się przez przyłożenie do elektrod niewielkiego napięcia sinusoidalnego i wyznaczenie natężenia prądu płynącego przez roztwór. Natężenie to jest przekształcane w sygnał napięciowy proporcjonalny do mierzonej przewodności. Wielkość napięcia odczytuje się na mierniku, **zwanym konduktometrem**, wyskalowanym w jednostkach przewodności.

3.5. DYSOCJACJA WODY

Cząsteczka wody H_2O ma budowę polarną (jest dipolem) a wynika to z charakteru wiązań pomiędzy atomami wodoru i atomem tlenu. Są to wiązania kowalencyjne spolaryzowane, co powoduje, że ulega słabej dysocjacji elektrolitycznej, czyli rozpadowi na jony, według reakcji:



ze względów praktycznych, stosuje się formę uproszczoną:



Stała dysocjacji stężeniowa (w stanie równowagi) wody ma postać:

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

gdzie: K_c – stała dysocjacji, w temperaturze 295K ma wartość $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/dm}^3$,

c_{H^+} – stężenie molowe jonów wodorowych $[\text{H}^+]$,

c_{OH^-} – stężenie molowe jonów wodorotlenowych $[\text{OH}^-]$,

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ – stężenie molowe niezdisocjowanych cząsteczek wody $[\text{H}_2\text{O}]$.

Mała wartość stałej dysocjacji oznacza, że woda dysocjuje jedynie w minimalnym stopniu, a zatem można przyjąć, że stężenie cząsteczek niezdisocjowanych w przybliżeniu odpowiada całkowitemu stężeniu wody, czyli $55,56 \text{ mol/dm}^3$.

3.5.1. Iloczyn jonowy wody

Iloczyn jonowy wody K_w jest to iloczyn wartości stałej dysocjacji i stężenia wody niezdisocjowanej. Jest to wielkość o stałej wartości, którą określa się następująco:

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

Iloczyn stężeń molowych jonów wodorowych i wodorotlenowych nazywamy iloczynem jonowym wody:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (295\text{K})$$

Wartość iloczynu wody w roztworach wodnych i w określonej temperaturze jest stała.

Odczyn roztworu można więc wyrazić ilościowo stężeniem jednego z jonów wody:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

i

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

W czystej wodzie w temperaturze pokojowej stężenie molowe jonów wodorowych jest równe stężeniu molowemu jonów wodorotlenowych i wynosi 10^{-7} mol/dm^3 :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Niewygodny sposób wyrażania odczynu środowiska przy pomocy stężenia jonów wodorowych zastąpiono pojęciem pH.

3.5.2. Wykładnik stężenia jonów wodorowych – pH roztworu

Wykładnik stężenia jonów wodorowych pH jest to wygodne określenie stężenia jonów wodorowych w roztworze:

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} \quad \text{lub} \quad \text{pOH} = -\log c_{\text{OH}^-} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

gdzie c_{H^+} – stężenie molowe jonów wodorowych w roztworze,

c_{OH^-} – stężenie molowe jonów wodorotlenowych.

Korzystając z tego wzoru oraz wartości iloczynu jonowego wody, można zawsze obliczyć pH roztworu oraz stężenie jednego rodzaju jonów znając stężenie drugiego, lub odwrotnie — znając pH obliczyć stężenia obu rodzajów jonów.

Odczyn środowiska można określić jako obojętny, zasadowy lub kwaśny w zależności od stężenia jonów wodorowych w roztworze (tabela 3.2.).

Tabela 3.2. Odczyn roztworu wodnego

Odczyn roztworu	c_{H^+}	c_{OH^-}	pH	pOH
obojętny	10^{-7}	10^{-7}	7	7
zasadowy	$<10^{-7}$	$>10^{-7}$	>7	<7
kwaśny	$>10^{-7}$	$<10^{-7}$	<7	>7

Odczyn środowiska ma niejednokrotnie decydujący wpływ na kierunek, szybkość i stałą równowagi wielu procesów chemicznych. Dlatego też pomiar odczynu środowiska jest niezwykle ważny.

3.5.3. Pomiary pH roztworów

W laboratorium chemicznym do dokładnego określenia odczynu roztworu stosuje się metodę potencjometryczną, opartą na pomiarze wielkości elektrochemicznych. Do powszechnego użycia stosuje się wskaźniki kolorymetryczne, zwane popularnie papierkami wskaźnikowymi.

W metodach kolorymetrycznych stosuje się barwne wskaźniki które zmieniają barwę ze zmianą pH w zakresie około dwóch jednostek pH. Są to słabe, organiczne kwasy lub zasady, w których forma zdysocjowana ma inne zabarwienie od niezdisocjowanej. Zależnie od rodzaju wskaźnika zakres zmian barwy leży w różnych miejscach skali pH (tabela 3.3.). Wskaźników używa się albo w formie roztworu albo papierków wskaźnikowych, to jest nasączonych wskaźnikiem pasków bibuły, które zwilża się badanym roztworem i porównuje ze skalą barwną dołączaną do opakowania. Niekiedy stosuje się mieszaniny wskaźników dla rozszerzenia zakresu pomiarowego. Dokładność takich pomiarów jest rzędu 0,2 jednostki pH.

Do badania pH roztworów można używać różnych roztworowych wskaźników takich jak: oranż metylowy, czerwień metylowa, błękit bromotymolowy, fenoloftaleina itd. Na przykład fenoloftaleina w kwaśnym roztworze wodnym jest bezbarwna, natomiast w zasadowym barwi się na amarantowo.

Tabela 3.3. Zmiana zabarwienia roztworów w zależności od pH dla wskaźników

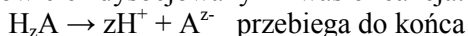
Wskaźnik	Barwa w roztworze		Zmiana barwy w zakresie pH
	kwaśnym	zasadowym	
Oranż metylowy	czerwona	pomarańczowa	3,1 - 4,4 (cebulkowa)
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2 - 6,3 (pomarańczowa)
Błękit bromotymolowy	żółta	niebieska	6,2 - 7,6 (zielona)
Fenoloftaleina	bezbarwna	amarantowa	8,3 - 10,0 (różowa)

W metodach potencjometrycznych wartość pH określa się najczęściej przy użyciu mierników, zwanych pehametrami. Praktyczne oznaczanie pH roztworów i wykorzystanie zjawisk elektrochemicznych do wyznaczania wielkości chemicznych opisane jest w rozdziale Elektrochemia – metody elektroanalityczne - zadanie doświadczalne 13.11.

3.5.4. pH roztworów – zadania obliczeniowe

W obliczeniach pH należy korzystać nie tylko z definicji pH i pOH, lecz również znać inne pojęcia stosowane w chemii np. stopień i stałą dysocjacji słabych kwasów i zasad. Należy też wykazać się znajomością działania na logarytmach i umiejętnością posługiwania się kalkulatorem z działaniami na logarytmach.

W mocnym, całkowicie zdysocjowanym kwasie reakcja:



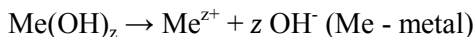
stąd:

$$[\text{H}^+] = c_m \cdot z$$

gdzie: c_m – stężenie molowe kwasu,

z – liczba jonów wodorowych oddysocjowanych z cząsteczki kwasu w procesie dysocjacji.

Analogicznie dla mocnych zasad:



$$[\text{OH}^-] = c_z \cdot z$$

tutaj „ z ” oznacza liczbę jonów wodorotlenkowych oddysocjowanych z cząsteczki zasady.

Słabe kwasy i zasady dysocjują tylko częściowo, dlatego do obliczania $[\text{H}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ należy stosować wzory na stałą dysocjacji (Tablica VI). Dla słabego kwasu HA stała dysocjacji K_k jest równa:

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

gdzie: $[\text{HA}]$ – stężenie niezdisocjowanego kwasu po ustaleniu się równowagi,

$[\text{A}^-]$ – stężenie anionu kwasu.

Jeżeli do roztworu oprócz słabego kwasu nie wprowadzono innych substancji dysocjujących na jony H^+ lub A^- , to $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, stąd:

$$K_k = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k \cdot [\text{HA}]}$$

W roztworach niezbyt rozcieńczonych dla większości słabych kwasów można przyjąć, że $[\text{HA}] = c_m$ (początkowe stężenie molowe kwasu) i wówczas:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k \cdot c_m}$$

analogicznie dla zasad:

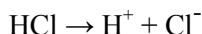
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_z \cdot c_m}$$

Przykład 1.

Jakie pH posiada 0,01 M roztwór kwasu solnego?

Rozwiązanie

Kwas solny jest mocnym kwasem i w roztworze dysocjuje całkowicie na jony zgodnie z równaniem:



Wobec tego stężenie jonów wodorowych w roztworze (pomijając stężenia jonów wodorowych powstałych z dysocjacji wody jako o kilka rzędów wielkości mniejsze) równe jest stężeniu molowemu kwasu.

Czyli $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ i z definicji pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0,01 = 2$$

Przykład 2.

Jakie pH posiada 0,001 M roztwór wodorotlenku wapniowego Ca(OH)_2 ?

Rozwiązanie

0,001 M roztwór Ca(OH)_2 po zdysocjowaniu zawiera 2 razy więcej moli OH^- , których stężenie wynosi $2 \cdot 0,001 \text{ mol/dm}^3$

wobec tego $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3}$

$$\text{pOH} = -\log 2 \cdot 10^{-3} = -\log 10^{-3} - \log 2 = 3 - \log 2 = 3 - 0,3 = 2,7$$

wiec $\text{pH} = 14 - 2,7 = 11,3$

Przykład 3.

Oblicz pH kwasu azotowego (III) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie

Kwas azotowy(III) czyli azotawy dysocjuje zgodnie ze wzorem:



Stąd w ogólnym wzorze na stałą dysocjacji w miejsce $[\text{A}^-]$ podstawia się $[\text{NO}_2^-]$, a zamiast $[\text{HA}]$ podstawia się $[\text{HNO}_2]$ i otrzymuje:

$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Znając wartość K_{HNO_2} wynoszącą $2 \cdot 10^{-4}$, oraz stężenie kwasu = $0,1 \text{ mol/dm}^3$ można obliczyć ze wzoru wartość $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} \cong 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Wartość pH wyniesie wówczas: $\text{pH} = \log 1,4 \cdot 10^{-3} = 2,4$.

Przykład 4.

Jakie pH posiada 0,01 M roztwór kwasu azotowego (III), jeżeli jego stopień dysocjacji w tym roztworze wynosi 2%?

Rozwiązanie

$$0,01 \text{ M HNO}_2 = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Stopień dysocjacji α podano w procentach

$$2\% = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2}$$

Stężenie jonów wodorowych:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_m = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{to } \text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-4} = -\log 10^{-4} - \log 2 = 4 - 0,3$$

$$\text{pH} = 3,7$$

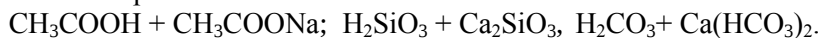
Zadania do samodzielnego rozwiązania

1. Jakie pH posiada:
 - a) 0,005 M roztwór kwasu siarkowego(VI)?
 - b) 0,01 M roztwór wodorotlenku wapniowego?
 - c) 0,2 M roztwór kwasu mrówkowego, jeżeli jego stopień dysocjacji w tym roztworze wynosi 1,5%?
 - d) roztwór po rozpuszczeniu w 5 dm³ wody 11,2 dm³ gazowego chlorowodoru w warunkach normalnych?
2. Jakie jest stężenie jonów:
 - a) wodorowych w roztworze o pH = 2,7?
 - b) wodorotlenowych w roztworze o pH = 10,8?
 - c) wodorowych w roztworze o pOH = 4,2?
3. Oblicz stężenie molowe:
 - a) wodorotlenku potasowego, jeżeli jego roztwór ma pH = 11,5.
 - b) kwasu siarkowego(VI), jeżeli jego roztwór ma pH = 3,3.
 - c) wodorotlenku wapniowego, jeżeli jego roztwór ma pH = 9,3.
4. Obliczyć pH mieszaniny, jeżeli zmieszano:
 - a) 120 cm³ 0,01 M roztworu KOH i 80 cm³ 0,012 M roztworu HCl.
 - b) 130 cm³ 0,01 M roztworu wodorotlenku wapniowego i 140 cm³ 0,0075 M kwasu siarkowego(VI).
5. Oblicz ile dm³ gazowego CO₂ w warunkach normalnych należy zużyć do zobojętnienia 20 dm³ roztworu NaOH o pH = 12, jeśli reakcja przebiega następująco: $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$.

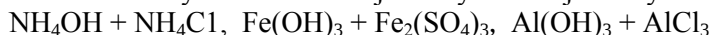
3.6. ROZTWORY BUFOROWE

Roztwory buforowe (bufory) to nazwa roztworów, które odgrywają ważną rolę w chemii, zwłaszcza analitycznej, w wielu procesach technologicznych (np. technologia betonów) ale też w przyrodzie (np. gleba, woda głębinowa).

Są to mieszaniny wodnych roztworów słabego kwasu i ich soli z mocnymi zasadami np.:



lub mieszaniny roztworu słabej zasady i soli tej zasady z mocnym kwasem np.:



Roztwory buforowe mają następujące cechy:

- praktycznie stałe stężenie jonów wodorowych podczas rozcieńczania,
- niewielka zmiana stężenia jonów wodorowych po dodaniu do roztworu małej ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady.

Rozpatrzmy układ buforowy, utworzony ze słabego kwasu HA oraz jego soli z mocną zasadą, np. HA + NaOH.

W roztworze buforowym, w danej temperaturze, stałą wartość wykazuje iloczyn jonowy wody, oraz stała dysocjacji słabego kwasu, który wchodzi w skład tego roztworu.

Stała dysocjacji słabego kwasu opisana jest zależnością:

$$K_k = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

która po przekształceniu przyjmuje postać:

$$[\text{H}^+] = K_k \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Sól NaA jest całkowicie zdysocjowana na jony, a słaby kwas jest zdysocjowany w bardzo małym stopniu.

Można zatem przyjąć, że stężenie anionów, które znajdują się w roztworze, jest równe stężeniu soli: $[\text{A}^-] = [\text{sól}]$

Natomiast stężenie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu jest prawie równe całkowitemu stężeniu kwasu: $[\text{HA}] = [\text{kwas}]$ i wówczas:

$$[\text{H}^+] = K_k \frac{[\text{kwas}]}{[\text{sól}]}$$

po zlogarytmowaniu i pomnożeniu przez -1 otrzymamy:

$$\text{pH} = \text{p}K_k + \log \frac{[\text{kwas}]}{[\text{sól}]}$$

Z powyższego wzoru wynika, że stężenie jonów wodorowych w roztworze zależy od stosunku stężenia kwasu i soli, a nie zależy od rozcieńczenia roztworu.

Podobnie jest w przypadku buforu utworzonego ze słabej zasady, umownie zapisanej, MOH i jej soli MA.

$$K_z = \frac{[\text{OH}^-][\text{M}^+]}{[\text{MOH}]}$$

Stężenie jonów wodorotlenowych:

$$[\text{OH}^-] = K_z \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_z + \log \frac{[\text{zasada}]}{[\text{sól}]}$$

$$\text{p}K_{\text{wody}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{wody}} - \text{p}K_z - \log \frac{[\text{zasada}]}{[\text{sól}]}$$

Pojemność buforowa

Pojemność buforowa jest to zdolność roztworu buforowego do przeciwstawiania się zmianom pH. Wyraża się ona stosunkiem dodanej ilości kwasu lub zasady do osiągniętej zmiany pH. Pojemność buforowa jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu. Rozcieńczenie roztworu buforowego nie powoduje zmiany stężenia jonów H^+ , ale zmniejsza jego pojemność buforową.

Występują bufony kwaśne utrzymujące pH roztworów na poziomie poniżej 7, np. bufor octanowy $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ w zakresie pH 3,5–6 oraz bufony zasadowe, np. bufor amonowy ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) w zakresie pH 8–11.

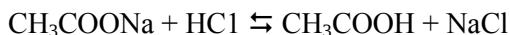
W tablicy IX Podane są standardowe roztwory stosowane do kalibracji pehametrów.

Przykład 1.

Jak zmieni się stężenie jonu wodorowego w roztworze jeżeli do 1 dm³ octanowego roztworu buforowego o stężeniu $c_{\text{kwasu}} = c_{\text{soli}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ dodano 0,02 mol HCl? Porównaj pojemność buforową buforu octanowego z czystą chemicznie wodą.

Rozwiązanie

Z kwasem solnym przereaguje 0,02 mol zawartej w buforze soli wg reakcji:



Po reakcji stężenie kwasu octowego wzrośnie do $c_{\text{kwasu}} = 1,02 \text{ mol/dm}^3$, stężenie octanu sodu zmaleje do $c_{\text{soli}} = 0,98 \text{ mol/dm}^3$.

Zgodnie ze wzorem:

$$\text{pH} = \text{p}K_k + \log \frac{1,02}{0,98}$$

łatwo obliczyć, że pH zmieni się o ok. 0,017 to znaczy, że stężenie jonu wodorowego zmieni się niewiele. Natomiast po dodaniu takiej samej ilości kwasu solnego do 1 dm³ wody destylowanej stężenie jonów wodorowych wzrośnie ok. 2·10⁵ razy (od pH = 7 do pH = 1,7).

3.7. WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABYCH ELEKTROLITÓW

Pomiar pH roztworów pomaga przy obliczeniach stałych równowagi niektórych reakcji. Stała dysocjacji słabego kwasu HA:

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

Jeżeli sporządzimy roztwór buforowy z roztworu słabego kwasu i jego soli sodowej, to oczywiste jest, że :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{sól}]}{[\text{kwas}]}$$

Z rozważań w p. 3.6. wynika, że stężenie jonów wodorowych jest zależne od stosunku stężenia soli do stężenia kwasu. Sporządzenie roztworów buforowych w określonych proporcjach soli do kwasu i pomiar pH roztworu umożliwia obliczenie stałej dysocjacji kwasu wg przykładu podanego poniżej.

Przykład 6.

Wyznacz doświadczalnie stężeniową stałą dysocjacji kwasu HA.

Rozwiązanie

1. Sporządzić w kolbkach roztwory buforowe:

- 0,1M roztwór kwasu: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
- 0,1M roztwór soli sodowej tego kwasu: $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$

Wymieszać oba roztwory w proporcjach objętościowych: a) 4/1; b) 2/2; c) 1/4.

$$K_k = [\text{H}^+] \cdot c_s / c_k = [\text{H}^+] \cdot V_s / V_k \quad \text{- zastanów się, dlaczego?}$$

2. Zmierzyć pH roztworów:

	$\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$	$[\text{H}^+]$
a) $\text{pH}_a = 5,2;$	$\log[\text{H}^+] = -5,2;$	$[\text{H}^+] = 10^{-5,2} = 6,31 \cdot 10^{-6}$
b) $\text{pH}_b = 4,8;$	$\log[\text{H}^+] = -4,8;$	$[\text{H}^+] = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5}$
c) $\text{pH}_c = 4,2;$	$\log[\text{H}^+] = -4,2;$	$[\text{H}^+] = 10^{-4,2} = 6,31 \cdot 10^{-5}$

Obliczyć $[\text{H}^+]$ (kalkulator z funkcją 10^x) gdzie $x = -\text{pH}$

3. Obliczyć stałą dysocjacji:

a) $K_{ka} = 6,31 \cdot 10^{-6} \cdot 4 = 2,5 \cdot 10^{-5}$

b) $K_{kb} = 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$

c) $K_{kc} = 6,31 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{4} = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Wartość stałej dysocjacji można obliczyć jako średnią arytmetyczną:

$$\Sigma K_i = 2,5 \cdot 10^{-5} + 1,6 \cdot 10^{-5} + 1,6 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-5},$$

$$K_{sr} = 5,7 \cdot 10^{-5} : 3 = 1,9 \cdot 10^{-5}.$$

3.8. HYDROLIZA

Hydroliza jest to reakcja rozpuszczonej i zdysocjowanej w wodzie określonej soli z jonami wody. Reakcja ta jest odpowiedzialna za kwaśny lub zasadowy odczyn roztworu i polega na łączeniu niektórych jonów soli z jonami wodorowymi lub wodorotlenowymi pochodzącymi z dysocjacji wody i tworzeniu odpowiednich kwasów lub zasad.

Sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie ulegają hydrolizie, ulegają jej natomiast te sole, których jony mają zdolność trwałego wiązania kationów wodorowych lub anionów wodorotlenowych, tworząc słabo zdysocjowane kwasy lub słabe zasady. Oto przykłady:

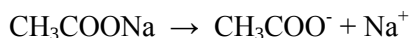
- podczas rozpuszczania w wodzie chlorku amonu w reakcji dysocjacji uwalniane są z sieci krystalicznej jony $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$,

jony amonowe reagują z wodą $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.

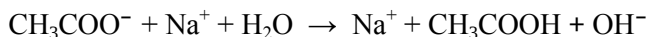
Powstaje słabo zdysocjowana zasada amonowa i jony wodorowe, które nadają roztworowi odczyn kwaśny. Reakcja sumaryczna jest następująca:



- octan sodu jako mocny elektrolit dysocjuje całkowicie



i w reakcji z wodą odczyn roztworu zmienia się na zasadowy:

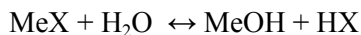


- krzemian wapnia Ca_2SiO_4 , ulegając hydrolizie też zmienia odczyn na zasadowy, wskutek powstania słabego kwasu ortokrzemowego i mocnej zasady wapniowej.

Na podstawie powyższych przykładów można określić, że sole ulegające hydrolizie pochodzą od:

- słabych kwasów i mocnych zasad,
- słabych zasad i mocnych kwasów,
- słabych kwasów i słabych zasad.

Proces hydrolizy soli jest reakcją odwracalną, pozostającą w równowadze dynamicznej:



Zgodnie z prawem działania mas można wpływać na stan równowagi takiego układu, a zatem i na stopień hydrolizy soli, przez dodawanie do roztworu lub usuwanie z niego jednego z produktów reakcji. Dodanie kwasu lub zasady powoduje przesunięcie stanu równowagi w lewo, a więc zmniejsza stopień hydrolizy. Natomiast usunięcie jednego z produktów może doprowadzić do całkowitego zhydrolizowania soli.

Stopień zhydrolizowania soli zależy od właściwości chemicznych jonów tworzących daną sól, stężenia roztworu i temperatury.

W technologiach przemysłu budowlanego reakcje hydrolizy, łącznie z hydratacją, warunkują przebieg procesów wiązania spoiw cementowych.

3.9. FIZYKOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW WODNYCH

Roztwory wodne są to układy jednofazowe, wieloskładnikowe: woda jako rozpuszczalnik i substancje rozpuszczone (ciała stałe, ciecze lub gazy).

Rozpuszczona substancja zmienia właściwości cieczy, takie jak:

- gęstość,
- prężność pary nasyconej nad roztworem,
- napięcie powierzchniowe,
- przewodność elektryczna i inne.

Obniżenie prężności pary nad roztworem (względem czystego rozpuszczalnika), wywołuje:

- efekt ebulioskopowy (ebuliometria),
- efekt krioskopowy (kriometria),
- efekt osmotyczny (osmoza).

Są to tzw. **koligatywne właściwości** roztworów. Zależą od stężenia (wyrażonego w molach substancji rozpuszczonej na jednostkę masy lub objętości rozpuszczalnika – stężenia molalnego), a nie są zależne od rodzaju substancji rozpuszczonej. Na stężenie w tym przypadku wpływają wszystkie „indywidua” znajdujące się w roztworze, a więc w przypadku dysocjacji substancji, wszystkie obecne w nim jony.

3.9.1. Prawo Rouaulta

W roztworze zawierającym substancję rozpuszczoną i nielotną, prężność pary nad roztworem jest mniejsza w stosunku do prężności pary nad rozpuszczalnikiem.

Obniżenie prężności pary: $\Delta p = p_0 - p$; $p = p_0 \cdot x$

gdzie: p_0 – prężność pary nad rozpuszczalnikiem,
 p – prężność pary nad roztworem,
 x – ułamek molowy substancji rozpuszczonej (nieletnej).

3.9.2. Efekt ebulioskopowy i krioskopowy

Konsekwencją prawa Rouaulta, temperatura wrzenia 1-molarnych roztworów wodnych jest wyższa o 0,512K a temperatura krzepnięcia niższa o 1,86K niż czystej wody. Dotyczy substancji rozpuszczonych nie ulegających rozkładowi. Podwyższenie temperatury wrzenia wyraża się wzorem:

$$\Delta T_{\text{wrz.}} = E \cdot c_M$$

gdzie: E – stała ebulioskopowa
 c_M – stężenie molarne (molalne) [mol/kg_{rozp}]

$$c_M = \frac{m_s \cdot 1000}{M \cdot m_r}$$

gdzie: m_s – masa substancji rozpuszczonej [g],
 M – masa molowa substancji rozpuszczonej [g/mol],
 m_r – masa rozpuszczalnika [kg].

Dla roztworów wodnych:

Stała ebulioskopowa $E = 0,512 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$

Stała krioskopowa $K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$

W tablicy X podane są wartości E i K dla wybranych rozpuszczalników.

W przypadku substancji zdysocjowanej pod wpływem rozpuszczalnika, należy uwzględnić współczynnik izotoniczny „ i ”. Dla nieelektrolitów $i = 1$.

$$i = \frac{\Delta t_{k\text{dośw.}}}{\Delta t_{k\text{teor.}}}$$

dla elektrolitów $i = 2, 3, 4 \dots$ i zależy od ilości jonów powstałych w dysocjacji.

$$\Delta t_k = K \cdot c_{\text{molalne}} \cdot i$$

$$\Delta t_w = E \cdot c_{\text{molalne}} \cdot i$$

Ebuliometria i kriometria służą do wyznaczania temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworów oraz obliczania mieszanek obniżających temperaturę krzepnięcia wody w materiałach budowlanych (np. w technologii betonu), a także w chemii do określania masy molowej związków chemicznych.

3.9.3. Przykłady obliczeniowe

Przykład 1.

W jakiej temperaturze wrze 2 M roztwór sacharozy, o masie cząsteczkowej 342 g/mol i o gęstości 1,15 g/cm³?

Stała ebullioskopowa wody jest równa 0,512 K·kg/mol.

Rozwiązanie:

Stężenie sacharozy wyrażone w mol/kg wody (cukry nie ulegają dysocjacji).

$$C_m = \frac{2 \text{ mol}}{1150 \text{ g} - 2 \cdot 342 \text{ g}} \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 4,292 \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$$

Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu:

$$\Delta T = E \cdot C_m = 0,512 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 4,292 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 2,2 \text{K}$$

W jakiej temperaturze wrze ten roztwór?

Woda wrze w temperaturze 100°C, więc temperatura wrzenia roztworu wynosi 102,2°C.

Przykład 2.

Sporządzono 3 roztwory oziębiające, każdą substancję rozpuszczono w 1dm³ (1kg) wody: a) 10 g NaCl; b) 10 g Na₂SO₄; c) 10 g C₆H₁₂O₆.

Oblicz, który z roztworów ma najwyższą temperaturę krzepnięcia?

Rozwiązanie:

Roztworem, który będzie miał najbardziej obniżoną temperaturę krzepnięcia jest ten, który zawiera największą ilość moli (n_i) substancji nietłotnej (jony powstałe po dysocjacji soli lub cząsteczki nieelektrolitu).

Przy założeniu, że NaCl i Na₂SO₄ dysocjują w 100%, a cukier nie dysocjuje wcale:

roztwór a (i = 2):

$$n_1 = \frac{10 \text{ g}}{(23 + 35,5) \text{ g/mol}} \cdot 2 = 0,342 \text{ mol jonów}$$

roztwór b (i = 3):

$$n_2 = \frac{10 \text{ g}}{(23 \cdot 2 + 32 + 64) \text{ g/mol}} \cdot 3 = 0,252 \text{ mol jonów}$$

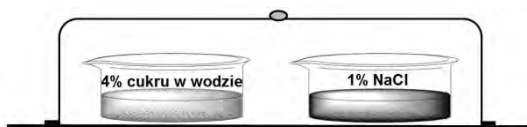
roztwór c (i = 1):

$$n_3 = \frac{10 \text{ g}}{(6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16) \text{ g/mol}} = 0,056 \text{ mol cząst. niezdisocjowanych}$$

Ponieważ $n_3 < n_2 < n_1$ to roztwór pierwszy będzie miał najniższą temperaturę krzepnięcia.

Zadania do samodzielnego rozwiązania

1. Oblicz temperatury krzepnięcia w przykładzie 2.
2. Oblicz jak obniży się temperatura zamarzania roztworu, sporządzonego przez rozpuszczenie po 10 g $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ w 100 g wody.
3. Oblicz w jakim stosunku należy sporządzić roztwór gliceryny w wodzie aby nie zamarzał do temperatury -5°C .
4. Doświadczenie przygotowano wg poniższego rysunku. Roztwory wodne cukru i soli kuchennej umieszczono w dwu otwartych zlewkach we wspólnym pojemniku aż do ustalenia się równowagi względem fazy gazowej (tej samej). Po tym czasie stężenie cukru wynosiło 4,0 % wag., natomiast stężenie soli 1,0% wag. Obliczyć masę molową cukru.



3.10. ROZPUSZCZALNOŚĆ SUBSTANCJI

Rozpuszczanie jest procesem fizycznym. Substancje podczas procesu rozpuszczania nie zmieniają swego składu chemicznego i można je ponownie rozdzielić metodami fizycznymi.

Rozpuszczalność substancji w rozpuszczalniku jest określana stężeniem substancji rozpuszczonej w roztworze, który znajduje się w równowadze z nadmiarem substancji rozpuszczonej i nazywany jest **roztworem nasyconym**. Stężenie roztworu nasyconego, zależy od rodzaju rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, temperatury oraz, w przypadku gazowych substancji rozpuszczonych, od ciśnienia. W **roztworach nienasyconych** stężenie substancji rozpuszczonej jest niższe niż w roztworze nasyconym i można w nim rozpuścić dalsze jej ilości.

3.10.1. Kryterium rozpuszczalności

Maksymalna liczba gramów substancji rozpuszczona w 100 g wody w danej temperaturze określana jest rozpuszczalnością i wyraża się ją w g/100 g wody lub w mol/dm^3 .

Na podstawie poziomu rozpuszczalności substancje dzieli się na:

- dobrze rozpuszczalne, których można w 100 g wody rozpuścić więcej niż 1 g (np. $R_{\text{NaCl}} = 21,2\text{g}/100\text{g wody}$),
- słabo rozpuszczalne, których można w 100 g wody rozpuścić od 0,1 do 1 g (np. $R_{\text{PbCl}_2} = 0,99\text{g}/100\text{g wody}$),

- nierozpuszczalne, których można w 100 g wody rozpuścić mniej niż 0,1 g (np. $R_{\text{CaCO}_3} = 0,07\text{g}/100\text{g wody}$).

Rozpuszczalności wybranych substancji podane są w Tablicy XII.

3.10.2. Iloczyn rozpuszczalności

W nasyconym roztworze mało rozpuszczalnego elektrolitu w danej temperaturze T ustala się równowaga pomiędzy jonami a osadem.

Jeżeli proces dysocjacji elektrolitu na jony przebiega wg reakcji:



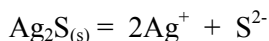
to można zdefiniować wielkość zwaną iloczynem rozpuszczalności:

$$I_r = (c_{\text{A}^{m+}})^n \cdot (c_{\text{B}^{n-}})^m \quad \text{lub} \quad I_a = (a_{\text{A}^{m+}})^n \cdot (a_{\text{B}^{n-}})^m$$

gdzie: I_r – stężeniowy iloczyn rozpuszczalności

I_a – termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności.

W określonej temperaturze iloczyn ten jest wielkością stałą dla wybranej substancji. O niektórych związkach, np. BaSO_4 mówi się, że są prawie nierozpuszczalne w wodzie. Inne np. chlorek ołowiu, trudno rozpuszczają się w zimnej wodzie, ale są bardzo dobrze rozpuszczalne w gorącej. W każdym roztworze nasyconym znajdują się jony soli trudno rozpuszczalnej, różnice mają charakter ilościowy, np. dla siarczku srebra, którego stan równowagi można zapisać następująco:



stężenia równowagowe jonów są skrajnie niskie, gdyż jego iloczyn rozpuszczalności wynosi zaledwie $I_{\text{rAg}_2\text{S}} = 5,0 \cdot 10^{-50}$.

$$I_r = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]; \quad I_a = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{S}^{2-}}$$

gdzie: f_{Ag^+} i $f_{\text{S}^{2-}}$ – współczynniki aktywności odpowiednich jonów.

Wartość iloczynu rozpuszczalności zależy od temperatury, siły jonowej roztworu, rodzaju rozpuszczalnika oraz wartości pH roztworu, jeżeli wpływa ona na stałą równowagi dysocjacji.

Wartości termodynamicznych iloczynów rozpuszczalności dla wybranych związków trudno rozpuszczalnych jako $pI_a = -\log I_a$ zestawione są w Tablicy XI.

3.10.3. Efekt wspólnego jonu

Dodanie do danego roztworu nasyconego innego elektrolitu o wspólnym jonie powoduje przekroczenie iloczynu rozpuszczalności i wytrącenie osadu.

Efekt wspólnego jonu jest wykorzystywany do usuwania z roztworów niepożądanego jonu. Zrozumienie tego zjawiska pomoże rozwiązanie poniższego przykładu:

Przykład

Oblicz rozpuszczalność AgCl ($R = x$ w mol/dm^3) w temperaturze 293K:

a) w czystej wodzie,

b) w roztworze AgNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie:

Z rozpuszczenia $x = R$ mol/dm^3 AgCl powstaje $x \text{ mol/dm}^3$ jonów srebra Ag^+ i tyle samo jonów chlorkowych Cl^- .

$$\text{a) } I_r = 1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x \cdot x = x^2$$

$$x = R = (1,8 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{b) } I_r = 0,1 \cdot x;$$

$$x = R = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

Dodanie wspólnego jonu do roztworu, spowodowało obniżenie rozpuszczalności chlorku srebra ok. 10^4 razy.

3.10.4. Efekt solny

Jeżeli w roztworze nasyconym, będącym w równowadze z trudno rozpuszczalną solą, są obecne sole o dużym stężeniu, które nie mają jonów wspólnych z daną solą, wówczas nastąpi zmniejszenie współczynników aktywności. Stężeniowy iloczyn rozpuszczalności (obliczeniowy) wzrośnie, mimo że iloczyn termodynamiczny (określony doświadczalnie) pozostanie stały. W wyniku tego wzrośnie także rozpuszczalność soli.

Zależność tę odzwierciedla analiza rozpuszczalności (R) trudno rozpuszczalnego związku MX : $[\text{M}^+] = [\text{X}^-] = R$

$$I_r = R^2 (f_{\text{M}^+})(f_{\text{X}^-})$$

$$R = \sqrt{\frac{I_r}{(f_{\text{M}^+})(f_{\text{X}^-})}}$$

W przypadku zwiększenia się siły jonowej (mocy jonowej) roztworu, współczynniki aktywności przyjmują wartości mniejsze od jedności, a więc należy je uwzględnić w obliczeniach.

Wprowadzenie współczynnika aktywności pozwala wyjaśnić między innymi obserwowany fakt, że rozpuszczalność osadów wzrasta nawet w obecności obojętnych elektrolitów.

Rozważmy następujący przypadek:

Przykład

Jak zmieni się rozpuszczalność siarczany baru po dodaniu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, którego stężenie w roztworze wynosi $0,01 \text{ mol/dm}^3$?

Rozwiązanie

Iloczyn rozpuszczalności BaSO_4 wyznaczony eksperymentalnie wynosi $1,0 \cdot 10^{-10}$ i wyraża się wzorem, uwzględniającym aktywności obu jonów:

$$a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = I_r = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}]$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = L$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{I_r}{f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Ponieważ współczynniki aktywności są tym mniejsze od jedności, im większa jest siła jonowa, przeto iloczyn rozpuszczalności wyrażony za pomocą stężeń cząsteczkowych jest większy niż w roztworze pozbawionym obcych elektrolitów i rozpuszczalność osadu zwiększa się. Należy obliczyć współczynnik aktywności (patrz podrozdział Aktywność roztworu).

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2) = 0,03$$

$$\log f_{\text{Ba}^{2+}} = \log f_{\text{SO}_4^{2-}} = -0,5 \cdot 4\sqrt{I} = -2,0 \cdot 0,17 = -0,34$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,457$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{0,457^2} = 4,8 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

Rozpuszczalność BaSO_4 w $0,01 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ wzrosła 2,2-krotnie w stosunku do rozpuszczalności w czystej wodzie ($R = I_r^{1/2} = 10^{-5}$).

Zadania do samodzielnego rozwiązania

1. Jakie jest pH nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, znajdującego się w porach świeżego betonu? Rozpuszczalność zasady wapniowej w 293K wynosi $1,3 \text{ g/dm}^3$.

2. Do 500 cm^3 $0,008\text{ M}$ roztworu CaCl_2 dodano 500 cm^3 $0,01\text{ M}$ roztworu Na_2SO_4 . Wykazać, czy w danych warunkach strąci się osad CaSO_4 . Iloczyn rozpuszczalności CaSO_4 wynosi $2,4 \cdot 10^{-5}$.
3. Oblicz wpływ dodanego KCl o stężeniu 1 mol/dm^3 na rozpuszczalność siarczanu baru.
4. Ile gramów węglanu wapniowego przereaguje z 200 dm^3 $3,2\text{ M}$ roztworu kwasu siarkowego?
5. Ile litrów 10 M roztworu kwasu solnego potrzeba do zobojętnienia 1 m^3 ścieków (gęstość $1,9\text{ kg/dm}^3$) o zawartości $0,2\%$ Ca(OH)_2 ?
6. Oblicz rozpuszczalność węglanu wapnia (CaCO_3), jeżeli iloczyn rozpuszczalności wynosi $4,9 \cdot 10^{-9}$.
7. Ustal czy wytrąci się osad BaSO_4 po zmieszaniu równych objętości $0,001$ molowych roztworów BaCl_2 i Na_2SO_4 . $I_a = 10^{-10}$.
8. Oblicz ile gramów AgCl zawiera 1 dm^3 nasyconego roztworu, jeżeli rozpuszczalność tej soli $I_r(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.
9. Do 2 dm^3 wody wprowadzono 1 g PbCrO_4 . Oblicz stężenie jonów Pb^{2+} i CrO_4^{2-} w otrzymanym roztworze.
Iloczyn rozpuszczalności $I_r(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$.
10. Oblicz iloczyn rozpuszczalności CaSO_4 jeżeli stężenie molowe nasyconego roztworu tej soli wynosi $7,9 \cdot 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$.
11. Do 500 cm^3 $0,008$ molowego roztworu CaCl_2 dodano 500 cm^3 $0,01\text{ M}$ roztworu Na_2SO_4 . Wykaż, czy w danych warunkach strąci się osad CaSO_4 . Wartość iloczynu rozpuszczalności CaSO_4 $I_a = 2,4 \cdot 10^{-5}$.
12. Oblicz w (g/dm^3) rozpuszczalność PbI_2 w czystej wodzie oraz stężenia każdego z jonów w roztworze nasyconym w temperaturze pokojowej. Wartość iloczynu rozpuszczalności PbI_2 $I_a = 7,1 \cdot 10^{-9}$.

4. TECHNIKA LABORATORYJNA

Podczas wykonywania ćwiczenia student będzie sporządzać roztwory o ściśle określonym stężeniu, również rozcieńczać w sposób ilościowy przygotowany roztwór. Będzie posługiwać się sprzętem szklanym, do ważenia oraz obsługiwać mierniki zgodnie z załączoną instrukcją. Będzie musiał także posiadać umiejętność rozwiązywania otrzymanych zadań i wyciągać wnioski merytoryczne.

4.1. WYPOSAŻENIE LABORATORIUM

Laboratorium chemiczne aby prawidłowo funkcjonowało posiada odpowiednie wyposażenie – dzięki któremu możliwe jest prowadzenie badań oraz przeprowadzanie ćwiczeń dydaktycznych. Wyposażenie można podzielić na następujące kategorie: meble laboratoryjne, szkło laboratoryjne, podstawowy osprzęt laboratoryjny, sprzęt laboratoryjny, urządzenia pomiarowe.

Meble laboratoryjne

Meble stosowane w laboratorium chemicznym charakteryzują się odpowiednią odpornością na chemikalia są ergonomiczne i trudnopalne.

Podstawowe umeblowanie:

- **stoły laboratoryjne** - są podstawowym elementem wyposażenia meblowego. To właśnie na nich dokonuje się większość czynności związanych z prowadzonymi pracami. Mogą być wyspowe lub przyściennie a blaty zwykle są chemoodporne. Ze względu na wysokość przystosowane są do pracy na stojąco (wyższe) oraz do pracy siedzącej (niższe). Szerokość blatów umożliwia wygodną pracę, niektóre posiadają tzw. nadstawki.
- **dygestorium** – jest to przeszklona komora o kształcie dużej szafy, zaopatrzona w wydajny wentylator stale wydmuchujący z niej powietrze poza teren laboratorium (najczęściej umiejscowiony na dachu). Jej podstawowym zadaniem jest zapobieganie wydostawania się do atmosfery laboratorium szkodliwych substancji (trucizn, nieprzyjemnie pachnących gazów itp.), a także ochrona przed ewentualnymi pożarami i eksplozjami. Według Norm europejskich dygestoria muszą być wyposażone w czujnik kontroli przepływu powietrza oraz blokadę podnoszenia okna z możliwością kontrolowanego zwolnienia blokady.

We wszystkich dygestoriach przednia szyba jest podnoszona na regulowaną wysokość, tak by można było do dygestorium włożyć ręce, chroniąc jednocześnie twarz za szybą. Wewnątrz dygestorium jest zwykle oświetlenie, instalacja wodna, gazowa, kanalizacja. Na zewnątrz, np. pod blatem lub na ścianie bocznej, znajduje się panel sterujący z zaworami oraz innymi mediami np.: gniazdami elektrycznymi, siłowymi, włącznikami,

itp. Pod blatem roboczym jest także szafka, w której znajdują się substancje, najczęściej używane w dygestorium. Szafka może być niezależnie wentylowana lub/i chemoodporna.

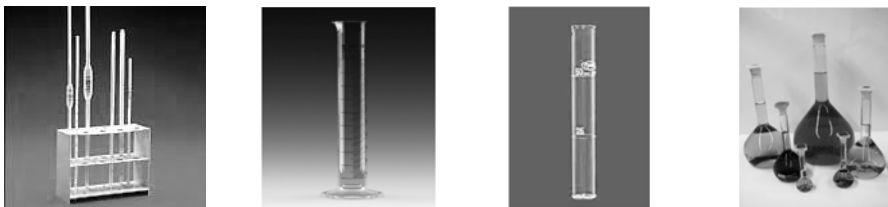
- **stanowiska do mycia** – stanowią nieodzowny element wyposażenia praktycznie każdego laboratorium. Przystosowane są do mycia naczyń laboratoryjnych oraz zlewania i odprowadzania ścieków. W zależności od potrzeb i specyfiki laboratorium stanowiska do mycia mogą być jedno lub dwukomorowe, wymiarami kompatybilne z wymiarami stołów roboczych. Materiał z których wykonane są zlewy to: kamionka, stal nierdzewna, laminat epoksydowy. Nad zlewami montowane są płyty ociekowe.
- **stoły wagowe** – nieodzowne wyposażenie każdego laboratorium. Stół posiada antywibracyjną, najczęściej granitową płytę, która powoduje tłumienie drgań, co zapewnia wysoką dokładność ważenia.
- **szafy na szkło laboratoryjne** – są to przeważnie przeszklone szafy wykonane z płyty meblowej.
- **szafy na odczynniki chemiczne w tym szafy na kwasy i zasady oraz szafy bezpieczeństwa** – wykonane są z materiałów odpornych na chemikalia (tworzywo sztuczne lub laminat z wkładką polipropylenową) a szafy bezpieczeństwa ze stali. Posiadają wbudowany wentylator podłączony do instalacji wyciągowej. Szafy bezpieczeństwa posiadają izolację termiczną a na wylocie do wentylacji posiadają zawór ogniowy.
- **taborety**

Szkło laboratoryjne

W laboratorium chemicznym do wykonywania prac używa się naczyń głównie ze szkła odpornego na działanie substancji chemicznych, a zwłaszcza kwasów i zasad, naczynia te odporne są też na wysoką temperaturę oraz na szybkie jej zmiany. Najczęściej na ściankach naczyń widnieją znaki określające producenta oraz przybliżona pojemność. Naczynia laboratoryjne dzielimy na **miarowe** i **niemiarowe**.

Naczynia miarowe (tzw. szkło miarowe) wykonane są ze szkła odpowiedniej klasy (A) i służą do pobierania, przenoszenia, odmierzania określonej ilości cieczy (pipety, biurety, cylindry) lub do przygotowania i rozcieńczania roztworów mianowanych (kolby miarowe). Pipety, biurety i cylindry miarowe kalibrowane są na wylew, natomiast kolby miarowe kalibrowane są na wlew. Objętości cieczy w naczyniach miarowych wyznacza ich dolny menisk. Podstawowe naczynia laboratoryjne ze szkła przedstawiono poniżej.

Naczynia laboratoryjne miarowe



Fot.4.1. Pipety, cylinder miarowy, cylinder Nesslera, kolby miarowe

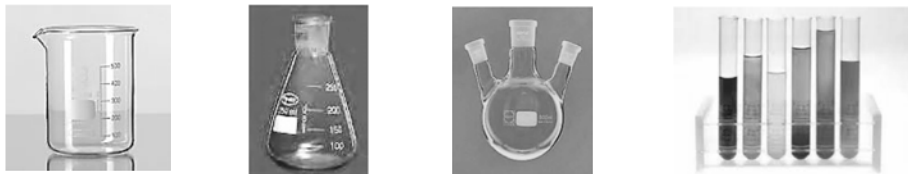
- a) Pipety. Służą do pobierania i przenoszenia, z naczynia do naczynia, określonej objętości cieczy. Pipety mogą być jedno i wielomiarowe.
- b) Cylindry miarowe. Służą do odmierzania ilości cieczy.
- c) Cylindry Nesslera. Szklane naczynia laboratoryjne o ustalonej objętości. Stosowane są do oznaczeń kolorymetrycznych.
- d) Kolby miarowe – służą do wykonywania roztworów mianowanych i rozcieńczania roztworów do określonej objętości.



Fot. 4.2. Biurety: klasyczna, Pelleta, elektroniczna

Biurety - stosowane są w tzw. analizie miareczkowej. Dla ułatwienia odczytu często na tylnej ścianie znajduje się niebieski pasek na białym tle (tzw. pasek Schellbacha). Bardziej skomplikowane w kształcie, ale wygodniejsze w użyciu, są tzw. biurety Pelleta i biurety Schillinga, gdzie napełnianie biurety roztworem i ustalanie tzw. punktu 0 zostało zautomatyzowane. W precyzyjnym dozowaniu używane są biurety elektroniczne.

Szkło laboratoryjne niemiaryowe



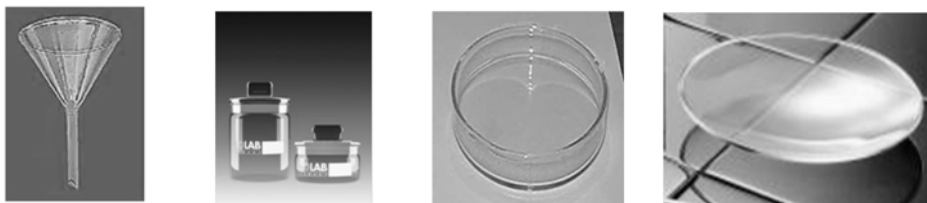
Fot.4.3. Zlewka, kolba stożkowa, kolba okrągłodenna trójszyjna, próbówki

Zlewki laboratoryjne wykorzystywane są w różnych pracach takich jak ogrzewanie roztworów, rozpuszczanie substancji stałych, płukanie, przeprowadzanie reakcji w fazie wodnej.

Kolby stożkowe - służą do miareczkowania i rozpuszczania substancji stałych oraz ogrzewania cieczy.

Kolby okrągłodenne - służą do prowadzenia reakcji chemicznych, destylacji i wielu innych procesów prowadzonych z ciekłymi materiałami. Kolby mogą być z jedną, dwoma lub trzema szyjami.

Probówki - stosowane są głównie w analizie jakościowej i służą do ogrzewania małych ilości cieczy, przeprowadzania reakcji chemicznych i odwirowania osadów. Przechowywane są w stojakach do probówek.



Fot. 4.4. Lejek, naczynia wagowe, szalka Petriego, szkiełko zegarkowe

Lejki wykorzystuje się do przelewania cieczy a tzw. lejki analityczne służą do odsączania osadu na bibule filtracyjnej.

Naczynia wagowe służą do ważenia i przechowywania substancji stałych.

Szalka Petriego jest to naczynie ogólnego przeznaczenia.

Szkiełko zegarkowe używane jako: podstawa do wykonywania prostych, kroplowych testów chemicznych, podstawa do innego rodzaju eksperymentów np. do obserwacji rozpuszczalności lub krystalizacji, pokrywa do zlewek i krystalizatorów.



Fot. 4.5. Bagietka, butelki, słoiki, rozdzielacz

Bagietki szklane są wykorzystywane do mieszania substancji, a także stosowane do przelewania cieczy lub zawiesin. Butelki i słoiki szklane służą do przechowywania substancji stałych i cieczy. Mogą posiadać wylew od dołu z kranem. Szyja butli może być zakończona szlifem lub gwintem. Rozdzielacze służą do rozdzielania ciekłych mieszanin, ekstrakcji i płukania.

Podstawowy osprzęt laboratoryjny

Na osprzęt w laboratorium składają się: pincety i szczypce, statywy i elementy łączące, statywy do pipet, szczotki do mycia szkła, tłuczki i moździerz, naczynia laboratoryjne z tworzyw sztucznych, szpatuły, łyżeczki, węże, pompki do pipet, złączki i zaciski do węży, palniki laboratoryjne.

Palniki występujące w laboratorium zasilane są gazem z sieci (ziemny) lub z butli (propan-butan). Zasilanie palnika z butli musi się odbywać przez reduktor. W pracy z palnikiem należy zachować szczególną ostrożność, ponieważ ogień palnika może być źródłem pożaru i stwarzać niebezpieczeństwo oparzenia się dlatego nie można pozostawiać płonącego palnika bez nadzoru. W przypadku zgaśnięcia lub „przeskoczenia” płomienia należy odciąć dopływ gazu. W przypadku „przeskoczenia” płomienia należy odczekać aż palnik ostygnie. Wszelkie nieszczelności na połączeniach należy zgłosić prowadzącemu ćwiczenia po wcześniejszym zamknięciu dopływu gazu.

Rodzaje palników występujących w laboratorium pokazano na poniższych rysunkach.



Fot.4.6. Palniki laboratoryjne: Bunsena, Teclu, Mekera – Fishera, Fuego SCS sterowany elektronicznie

Sprzęt laboratoryjny

Laboratorium chemiczne wyposażone jest najczęściej w następujące urządzenia: destylarki i demineralizatory, wymiennicze jonowe, suszarki, termostaty, łaźnie wodne, mieszadła mechaniczne, mieszadła magnetyczne, młynki i kruszarki, myjki ultradźwiękowe, zasilacze prądu stałego, sprzęt do badań mechanicznych materiałów (twardościomierze, maszyny do badań wytrzymałości na zginanie, ściskanie itp.).

Urządzenia pomiarowe

Urządzenia pomiarowe w laboratorium to: wagi, termometry, pehametry i konduktometry, kolorymetry, spektrofotometry, urządzenia do specjalnych, bardziej zaawansowanych badań, np. korozyjnych – potencjostat z impedancją, radiologicznych - mierniki radioaktywności materiałów promieniotwórczych wraz z osprzętem, chromatografy itp.

4.2. WYBRANE TECHNIKI LABORATORYJNE

4.2.1. Wagi i ważenie

Jednym z najczęstszych pomiarów wykonywanych w warunkach laboratoryjnych jest pomiar masy. Postęp technologiczny w elektronice przyczynił się w poważnym stopniu do uproszczenia procedur obsługi wag, spowodował znaczące skrócenie czasów ważenia. Obecnie w laboratoriach rzadko można spotkać wagi mechaniczne natomiast powszechne w użyciu stały się wagi elektroniczne.

Waga mechaniczna (dźwigniowa) skonstruowana jest w taki sposób, że do ważenia potrzebne są wzorce masy (odważniki), które obecne są na jednej z szal. Na drugiej szali umieszcza się przedmioty których masę chcemy ustalić.

Wagi elektroniczne posiadają tylko jedną szalę na której umieszczamy ważony przedmiot. Wagi elektroniczne uzyskują wyniki poprzez różne technologie, są to wagi tensometryczne, magnetoelektryczne oraz wibracyjne. Wynik ważenia odczytujemy na wyświetlaczu wagi.

Wagi występujące w laboratorium można podzielić ze względu na dokładność:

- **wagi techniczne** to wagi III klasy dokładności, które przeznaczone są do pracy na podwyższonych powierzchniach (stoły, blaty itp.)
- **wagi analityczne** - najdokładniejsze wagi (I klasa dokładności) podlegające prawnej kontroli metrologicznej. Dokładności które można osiągnąć na tych urządzeniach to w większości przypadków 0,1mg a czasem nawet 0,01mg. W celu otrzymywania dokładnych wyników na tego rodzaju sprzęcie, niezbędne są prawidłowe warunki środowiskowe w miejscu ustawienia wagi takie jak; stół antywibracyjny, odpowiednia temperatura i wilgotność.

Najważniejszymi parametrami charakteryzującymi wagę są: czułość, tj. stosunek zmiany położenia do masy powodującej tę zmianę, obciążenie maksymalne, obciążenie minimalne, błąd wskazania i klasa dokładności.



Fot. 4.7. Waga techniczna



Fot. 4.8. Waga analityczna

Technika ważenia

Po włączeniu zasilania należy odczekać podany czas przez producenta. Jest on różny w zależności od typu wagi i waha się od kilku minut do nawet kilkunastu godzin. Z tego powodu producenci nie zalecają odłączania wagi od zasilania. Wagę należy wypoziomować. Starsze modele wag wyposażone są w poziomnicę pęcherzykową (libellę). Nowoczesne modele posiadają wbudowaną poziomnicę elektroniczną, której dodatkową zaletą jest możliwość szybkiego przekazania informacji (alarmu), jeżeli poziom jest nieprawidłowy.

Adiustacja

W zależności od konstrukcji wagi regulacja dokładności może być dokonana automatycznie (adiustacja wewnętrzna z wykorzystaniem wbudowanego wzorca wewnątrz wagi) bądź też ręcznie - wzorcem zewnętrznym o odpowiedniej masie (adiustacja zewnętrzna). Przy adiustacji automatycznej waga sama (zgodnie z programem wewnętrznym) „pilnuje”, by w odpowiednim czasie dokonać samokontroli. Przeprowadzanie adiustacji zewnętrznej spoczywa na użytkowniku. Adiustację należy przeprowadzić przed pierwszym użyciem, a następnie zawsze wtedy, gdy nastąpiły istotne zmiany czynników środowiskowych (temperatura, wilgotność) lub położenia wagi. Zasady dobrej praktyki laboratoryjnej zalecają, by w ustalonych, regularnych odstępach czasu powtarzać adiustację.

Pomiar

Należy sprawdzić czy waga wskazuje dokładnie zero (w razie potrzeby wyzerować). Próbkę ustawiamy zawsze na środku szalki przez co unikniemy błędu obciążenia niecentrycznego. Stosujemy możliwie najmniejsze naczynia. Temperatura naczynia i próbki powinna być równa temperaturze otoczenia. Różnice temperatur, zwłaszcza w przypadku ważenia z dużą dokładnością, mogą wpływać znacząco na poprawność wyniku ważenia.

Zalecenia

Komorę wagową i szalkę należy chronić przed przypadkowymi zabrudzeniami. Do ważenia używać zawsze czystych naczyń. Zabrudzenia starać się usuwać na sucho. Należy pamiętać, by nie wetrzeć rozsypanych zanieczyszczeń w szczeliny wagi.

4.2.2 Pomiar temperatury

Ze względu na budowę termometry dzielimy na szklane cieczowe i elektroniczne.



Fot. 4.9. Termometry cieczowe i elektroniczny

Termometr cieczowy – wykorzystuje zjawisko rozszerzalności cieplnej cieczy (przeważnie rtęci albo alkoholu).

Zakres stosowania termometrów cieczowych wynosi:

- termometr rtęciowy – przeznaczony jest do pomiaru temperatur od -38°C (temp. topnienia rtęci) do $+356^{\circ}\text{C}$ (temp. wrzenia rtęci);
- termometr alkoholowy – wypełniony jest najczęściej izopropanolem i przeznaczony jest do pomiaru temperatur od -70 do $+120^{\circ}$.

Z termometrami szklanymi należy obchodzić się ze szczególną ostrożnością, a zwłaszcza z rtęciowymi, bowiem rtęć jest toksyczna. W przypadku stłuczenia termometru należy zabezpieczyć miejsce aby uniknąć roznoszenia resztek rtęci. Zebrane resztki termometru, ręczników i rękawiczki zabezpieczyć, umieszczając je w szczelnym opakowaniu foliowym. Tak zabezpieczone odpady należy przekazać do lokalnego punktu zbierania odpadów. Miejsce upadku termometru należy posypać sproszkowaną siarką.

Termometry elektroniczne, najczęściej tzw. termopary – są to czujniki temperatury oparte na zjawisku Seebecka, czyli występowaniu siły elektromotorycznej pod wpływem zmiany temperatury na granicy złącza dwóch różnych metali. Cechują się dużą precyzją i niezawodnością. Termometry te pełnią też często jednocześnie rolę urządzeń regulujących i rejestrujących temperaturę.

5. BEZPIECZEŃSTWO PRACY W LABORATORIUM

Przebywając w laboratorium chemicznym należy pamiętać, że jest to pomieszczenie o podwyższonym ryzyku wystąpienia wypadków przy pracy. Podczas wykonywania ćwiczeń należy zachować środki ostrożności, gwarantujące bezpieczeństwo pracy.

5.1. REGULAMIN PORZĄDKOWY OBOWIĄZUJĄCY W LABORATORIUM CHEMII

- Studenci wykonują ćwiczenia wyłącznie w obecności pracowników prowadzących ćwiczenia.
- Ćwiczenia laboratoryjne rozpoczynają się punktualnie zgodnie z rozkładem zajęć a w czasie zajęć należy zachować spokój.
- Student nie posiadający odzieży ochronnej nie może wykonywać samodzielnie ćwiczenia.
- Zabrania się przechowywania w laboratorium zewnętrznej odzieży osobistej.
- W laboratorium zabrania się spożywania jakichkolwiek posiłków i palenia tytoniu.
- Studenci odpowiadają za powierzony im sprzęt i są zobowiązani do zawiadomienia prowadzącego ćwiczenia o wszelkich zauważonych brakach i uszkodzeniach zarówno przed rozpoczęciem pracy jak i w czasie wykonywania ćwiczeń. Stół laboratoryjny powinien być czysty, potrzebny sprzęt laboratoryjny uporządkowany.
- Studenci są zobowiązani do bezwzględnego przestrzegania przepisów BHP, instrukcji obsługi przyrządów oraz poleceń prowadzącego ćwiczenia.

5.2. PRZEPISY BEZPIECZEŃSTWA I HIGIENY PRACY

Większość wypadków spowodowanych przez ludzi, jest wynikiem nieostrożności i niedbalstwa lub nieznajomości podstawowych zasad BHP.

- Nie wolno wykonywać żadnych doświadczeń bez wiedzy asystenta.
- Zabrania się przebywania w laboratorium bez osobistej odzieży ochronnej.
- Nie należy blokować dróg komunikacyjnych i przejść w laboratorium.
- Należy zachowywać daleko idącą ostrożność przy korzystaniu ze źródeł prądu elektrycznego – otoczenie źródła prądu powinno być utrzymane w stanie suchym. Nie wolno włączać źródeł prądu mokrymi rękoma.

- Przy opuszczaniu stanowiska pracy należy wyłączyć wszystkie media, sprawdzić stan urządzeń instalacji elektrycznej, wodnej i gazowej. Zauważone usterki zgłosić asystentowi prowadzącemu zajęcia dydaktyczne.
- Wszystkie reakcje, przy których wydzielają się gazy lub pary o działaniu: trującym, żrącym lub narkotycznym, a szczególnie takie jak **siarkowodór, cyjanowodór, arsenowodór, cyjan, tlenki azotu, chlorowodór, tlenek węgla, dwusiarczek węgla, tlenki siarki, węglowodory aromatyczne, pary rozpuszczalników organicznych i kwasu octowego** należy przeprowadzać pod wyciągiem, przy włączonym wentylatorze.
- **Zabrania się bezpośredniego wachania gazów i dymów powstających podczas podgrzewania i spalania substancji.** Jeżeli istnieje konieczność identyfikacji wydzielającego się produktu na podstawie jego zapachu, należy przez wachlowanie ręką skierować wydzielający się gaz w kierunku nosa.
- Osobę pracującą w laboratorium zobowiązuje się do znajomości umiejętnego posługiwania się sprzętem przeciwpożarowym i udzielania właściwej pomocy w nagłych wypadkach.
- Osoba prowadząca reakcję chemiczną ma obowiązek dokładnego zapoznania się ze wszystkimi teoretycznymi możliwościami jej przebiegu. Należy przedsięwziąć wszystkie środki ostrożności na wypadek niepożądanego przebiegu procesu. Jeżeli w wyniku reakcji mogą wywiązać się szkodliwe dla zdrowia pary lub gazy aparatura powinna znajdować się pod dyktando z włączonym wyciągiem.
- Zabrania się przenoszenia i używania stężonych odczynników poza szafę wyciągu.
- Stałe substancje chemiczne i płyny powinny być przechowywane we właściwych naczyniach (szczelne korki i właściwe oznakowanie na naczyniu).
- Wymaga się przestrzegania ładunku i czystości na stanowisku pracy.
- Nie wolno pozostawiać rozlanych, względnie rozsypanych substancji chemicznych.
- W miarę możliwości należy unikać stosowania stężonych kwasów względnie alkaliów, a jeżeli zachodzi konieczność ich używania należy bezwzględnie stosować okulary ochronne.
- Roztworów **nie wolno** wciągać do pipety ustami (szczególnie trujących lub żrących). Należy stosować urządzenia zasysające.
- Pobieranie gazów z butli może odbywać się wyłącznie za pomocą reduktora i przewodu specjalnie przystosowanego do danego gazu.
- W celu zapalenia palnika należy odkręcić w lewo zawór butli i niezwłocznie zapalić palnik. **Zapalonego palnika nie wolno pozostawiać bez dozoru.**

- W razie stwierdzenia zapachu ulatniającego się gazu natychmiast zgasić palnik zakręcając zawór w butli w prawo i powiadomić o tym prowadzącego ćwiczenia.
- Przy zapalaniu i eksploatacji palnika ogień może przeskoczyć do wnętrza co powoduje rozgrzanie palnika i grozi pożarem. Palnika takiego nie należy dotykać ze względu na możliwość oparzenia.
- W przypadku przeskoczenia płomienia należy zamknąć dopływ gazu. Powtórnie można zapalić palnik dopiero po jego ostygnięciu.
- W przypadku pożaru łatwopalnej cieczy nie wolno jej gasić przy pomocy wody lecz przy pomocy gaśnicy śniegowej lub proszkowej.
- Nie wolno gasić gaśnicą odzieży palącej się na człowieku, do tego celu należy użyć koca gaśniczego.
- W przypadku stwierdzenia uszkodzenia instalacji lub przewodów doprowadzających prąd elektryczny do urządzeń, należy wyłączyć urządzenie z sieci przez wyjęcie wtyczki z gniazda zasilającego. W razie trudności z wyjęciem wtyczki w porozumieniu z prowadzącym pracownię wyłączyć główny wyłącznik prądu.
- W przypadku nieprawidłowego działania aparatury, zasilanej prądem elektrycznym, należy niezwłocznie przerwać pracę i powiadomić prowadzącego ćwiczenia. Zabrania się rozbierania i samodzielnych napraw elementów instalacji i aparatury elektrycznej.
- W razie pożaru urządzeń elektrycznych należy odłączyć je od sieci, a do gaszenia użyć gaśnicy śniegowej.
- Jakiegolwiek wątpliwości wyjaśniać z osobą prowadzącą ćwiczenia.

5.3. INSTRUKCJA POSTĘPOWANIA PODCZAS PRACY ZE STĘŻONYMI KWASAMI I ŁUGAMI

Środki ostrożności podczas pracy z kwasami.

- W pomieszczeniach, gdzie pracuje się z kwasami należy dbać o dobrą wentylację. Kwas solny o stężeniu powyżej 25% „dymi” na powietrzu. Pary jego działają drażniąco na błony śluzowe oka, dróg oddechowych i przewodu pokarmowego.
- Kwasy i ich roztwory należy przechowywać w przeznaczonych do tego celu oznakowanych naczyniach. Stężone roztwory należy przechowywać w dygestorium.
- Podczas pracy ze stężonymi kwasami należy używać zawsze odzieży ochronnej (rękawice, fartuch, okulary).
- Podczas rozcieńczania kwasu należy **zawsze wlewać kwas do wody** (chłodnej) nigdy odwrotnie. Podczas wlewania kwasu całość należy mieszać.

- Kwas odmierzać cylindrem lub nabierać pipetą zaopatrzoną w nasadkę lub pompkę, nigdy nie zasysać ustami.
- W pobliżu miejsca pracy z kwasami powinien znajdować się zlew z wodą wodociagową oraz apteczka podręczna.
- W razie polania się stężonym kwasem miejsce polane spłukać obficie wodą. Kwasy działają drażniąco na skórę powodując, po pewnym czasie, oparzenia. Intensywność działania zależy od stężenia kwasu i czasu działania na skórę oraz od temperatury kwasu. Przed poparzeniem dostatecznie chronią fartuch oraz rękawice ochronne.
- Podczas pracy z kwasem azotowym należy wystrzegać się wdychania brunatnych tlenków azotu.
- Butelki ze stężonymi kwasami, a zwłaszcza kwasem azotowym muszą zawsze stać w porcelanowej kuwecie o pojemności przekraczającej objętość kwasu, gdyż w razie pęknięcia rozlany kwas azotowy silnie parzy i może spowodować zapalenie się substancji organicznych.

Środki ostrożności podczas pracy z ługami.

- Wodorotlenki stałe oraz ich roztwory przechowywać w przeznaczonych do tego, oznakowanych, naczyniach.
- Nie dotykać wodorotlenków gołymi rękami.
- Używać okularów ochronnych, fartucha oraz rękawice gumowych oraz osłaniać twarz podczas rozdrabniania zbrylonych wodorotlenków.
- Wodorotlenki stałe rozpuszczać w wodzie używając naczyń odpornych na zmiany temperatury.
- W razie kontaktu wodorotlenków ze skórą należy miejsce kontaktu spłukać obficie wodą. Nieostrożne obchodzenie się z wodorotlenkami może prowadzić do silnego poparzenia skóry do trzeciego stopnia włącznie. Początkowo skóra staje się śliska, śluzowata, a przy dłuższym działaniu ługu tworzą się głębokie rany, trudne do zagojenia. Przed poparzeniem dostatecznie chronią fartuch oraz rękawice ochronne.

5.4. WSKAZÓWKI PIERWSZEJ POMOCY W NIEKTÓRYCH WYPADKACH

Telefony alarmowe

Powszechny telefon alarmowy -112

Pogotowie ratunkowe - 999

Straż Pożarna - 998

Urazy oczu

Podczas ogrzewania lub przelewania gorących cieczy nie należy się nad nimi pochylać, ponieważ mogą prysnąć i wpaść do oka, ogrzewanie próbówki w płomieniu palnika wykonywać możliwie równomiernie na całej długości, aby nie spowodować przegrzania i pęknięcia szkła, kierując wylot próbówki w bezpieczną stronę.

W razie przyśnięcia do oka kwasów, ługów itp. wskazania pierwszej pomocy są następujące:

- rozdzielić kciukiem i palcem wskazującym kurczowo zaciśnięte powieki,
- przepłukać oko dużą ilością czystej letniej wody (strumień wody w kierunku od nosa do skroni),
- nałożyć opatrunek ochronny na oczy (również na zdrowe oko, jeżeli zapryskane jest tylko jedno oko),
- natychmiast skierować chorego do lekarza okulisty.

W razie zranienia gałki ocznej odłamkami szkła

- założyć na oko wyjąłowany opatrunek osobisty,
- natychmiast skierować chorego do lekarza okulisty.

Uwaga! Gdy obce ciało tkwi w gałce ocznej nie wolno go usuwać!

Gdy obce ciało tkwi w oku pod powieką górną lub dolną można je przed założeniem opatrunku ostrożnie wyjąć brzeżkiem zwilżonej czystej chustki lub zwilżonym gazikiem.

Skaleczenia

W przypadku skaleczeń wskazania pierwszej pomocy są następujące:

- rany nie dotykać palcami,
- nie oczyszczać rany, nie myć jej wodą ani żadnym płynem odkażającym,
- nie usuwać z rany skrzepów krwi ani ciał obcych,
- nie kłaść na ranę bezpośrednio waty, ligniny ani używanej chusteczki higienicznej,
- założyć suchy, jałowy opatrunek (apteczka znajduje się na sali ćwiczeń), skierować chorego do szpitala,
- przy dużych krwawieniach należy zatamować krew przez silne przewiązanie kończyny powyżej miejsca skaleczenia – przy krwotoku tętniczym, a poniżej – przy żylnym i natychmiast wezwać lekarza.

Uwaga! W przypadku drobnych zranień wystarcza przemyć rany 3% wodą utlenioną i przyklepienie „prestoplastu”. Nigdy nie nakładać na zranione miejsce samego przylepca bez gazy.

Oparzenia termiczne

W przypadku oparzeń termicznych należy:

- rozebrać poparzonego w celu odsłonięcia części oparzonych a z poparzonych palców należy koniecznie zdjąć obrączki lub pierścionki,
- poparzone miejsca schładzać przez 15 min. strumieniem zimnej wody,
- w razie rozległych oparzeń lub zerwania pęcherzy, natychmiast wezwać lekarza względnie odstawić chorego do szpitala,
- osobę płonącą w razie braku natrysku przewrócić i zduścić na nim ogień kocem – nie wolno pozwolić płonącemu biegać – natychmiast wezwać lekarza,
- przy silnych bólach podać środki przeciwbólowe.

Oparzenia chemiczne

Przy oparzeniach substancjami żrącymi miejsce oblane należy niezwłocznie obficie spłukiwać niezbyt silnym strumieniem wody. W przypadku oparzenia kwasem zwilżyć następnie skórę 1% roztworem sody oczyszczonej NaHCO_3 , jeżeli ługami zwilżyć 1% roztworem kwasu octowego CH_3COOH . Następnie założyć jałowy opatrunek i skierować chorego do lekarza.

Zatrucia

W przypadku zatrucia należy:

- usunąć zatrutego ze strefy skażonej,
- w przypadku obłania zatrutego trucizną (fenol, anilina itp.) należy natychmiast zdjąć odzież zalaną trucizną i spłukać truciznę z powierzchni ciała,
- jeżeli to konieczne stosować sztuczne oddychanie lub podawać tlen,
- wezwać lekarza,
- przy zatruciach substancjami powodującymi objawy z tzw. okresem utajenia (tlenki azotu, siarczany dimetylu, anilina, nitrobenzen itp.) nie wolno dopuścić do żadnego wysiłku fizycznego u chorego, nawet jeżeli pozornie czuje się dobrze.

Porażenie prądem elektrycznym

W przypadku porażenia prądem elektrycznym należy:

- odciąć porażonego od źródła napięcia (obowiązuje izolacja rąk osoby niosącej pomoc),
- w razie stwierdzenia, że poszkodowany nie oddycha, zastosować sztuczne oddychanie i nie przerywać go dopóty, dopóki nie wystąpią oznaki samodzielnego oddychania,
- natychmiast wezwać lekarza.

6. PODSTAWY ANALIZY CHEMICZNEJ – ZNACZENIE BADAŃ CHEMICZNYCH W BUDOWNICTWIE

Informacje uzyskiwane dzięki procesowi analitycznemu:

- skład układów materialnych – analiza jakościowa i ilościowa,
- struktura cząsteczek – analiza strukturalna i konformacyjna,
- przemiany zachodzące w czasie i przestrzeni – analiza procesowa.

Analiza chemiczna to dział chemii, zajmujący się badaniem wszelkiego rodzaju materiałów zarówno spotykanych w przyrodzie, jak i wytwarzanych przez człowieka, w celu określania ich składu chemicznego. Konieczność ustalania lub sprawdzanie składu chemicznego różnorodnych materiałów jest niezbędna we wszystkich dziedzinach nauk przyrodniczych, w technice ale też w gospodarce i życiu codziennym.

Analiza chemiczna ma zastosowanie również w naukach stosowanych do których należy Budownictwo. Ustalanie składu chemicznego stanowi bowiem podstawę kontroli jakości produktów przemysłowych podczas procesów technologicznych w fazie ich wytwarzania a także podczas ich użytkowania. Na podstawie uzyskanych wyników analizy chemicznej zapobiega się otrzymywaniu produktów wybrakowanych, niezgodnych z obowiązującymi normami technologicznymi, a monitoring na etapie eksploatacji może zapobiec ich niszczeniu. Pomagają ocenić agresywność chemiczną środowiska użytkowania budowli i dobrać odpowiedni materiał do ochrony budowli przed korozją. Badania chemiczne mają istotne znaczenie podczas diagnostyki stanu konstrukcji żelbetowej (stopień skażenia betonu, stopień karbonatyzacji kamienia cementowego, stopień skorodowania stali zbrojeniowej) oraz przy prognozowaniu jej trwałości. Metody chemiczne są pomocne również w ocenie „kompatybilności” współpracujących ze sobą materiałów budowlanych (negatywny przykład stanowi tutaj alkaliczna reakcja cementu z kruszywem) oraz przy ocenie przydatności materiałów zbyt długo lub niewłaściwie składowanych. Metody te często służą również do ustalania przyczyn wystąpienia usterek budowlanych czy też uszkodzeń budowli.

Nauka zajmująca się opracowaniem i wykorzystaniem metod określania składu chemicznego materiałów nazywa się **chemią analityczną** i ma duże znaczenie naukowe, dydaktyczne i praktyczne. W praktyce analiza chemiczna polega na wykonaniu zespołu czynności, prowadzących do rozłożenia materiału, składającego się ze związków chemicznych lub ich mieszanin, na składniki, a następnie ich zidentyfikowanie i oznaczenie ilościowe. Tak więc na podstawie analizy chemicznej można zidentyfikować rodzaje substancji, z których jest zbudowany badany materiał, a także ustalić ich zawartość w tym materiale.

Dlatego w analizie chemicznej wyróżnia się dwa zasadnicze działy: analizę jakościową oraz analizę ilościową.

Zadaniem **analizy jakościowej** jest ustalenie, z jakich pierwiastków lub związków chemicznych składa się dany materiał czyli określenie rodzaju substancji, które go tworzą.

Natomiast po wykonaniu **analizy ilościowej** można określić ile danego składnika znajduje się w określonym materiale, czyli ustalić udział poszczególnych składników (pierwiastków lub związków chemicznych).

Do celów identyfikacji składników substancji oraz oznaczania ich zawartości są wykorzystywane najrozmaitsze zjawiska chemiczne, fizyczne oraz fizykochemiczne. Źródłem informacji jest zwykle budowa atomowa (jądra i struktury elektronowej), oraz rodzaje wiązań chemicznych między atomami. Zarówno w analizie jakościowej, jak i ilościowej wykorzystuje się reakcje chemiczne. Metody te, nazywane często metodami **klasycznymi**, są proste w realizacji, nie wymagają kosztownej aparatury, a jednocześnie zapewniają dużą dokładność i czułość.

Postęp w nauce i technice stworzył nowe możliwości rozwiązań w badaniach i analizie chemicznej materiałów. Dlatego, oprócz klasycznych metod analizy chemicznej, wykorzystujących przede wszystkim zjawiska chemiczne, intensywnie rozwijają się **metody instrumentalne**, w których oprócz zjawisk chemicznych wykorzystuje się w większym stopniu zjawiska fizyczne i fizykochemiczne.

Bardzo często w badaniach naukowych ale też technicznych wykonuje się analizę strukturalną, umożliwiającą dokładne ustalenie struktury chemicznej czystych związków chemicznych.

Zarówno metody klasyczne, jak i instrumentalne, mają wiele zalet, lecz również pewne ograniczenia, toteż w trudniejszych zadaniach analitycznych, wzajemnie się uzupełniają.

Badania chemiczne znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle budowlanym. Mogą być związane z kontrolą jakości materiałów budowlanych i ich składników, oceną prawidłowości przebiegu różnych operacji technologicznych podczas wytwarzania i stosowania materiałów budowlanych.

PODSTAWOWE POJĘCIA Z ZAKRESU ANALITYKI

Wyniki analizy próbki materiału wykonywanej w laboratorium odpowiadają prawdziwej zawartości składnika oznaczanego tylko w pewnym przybliżeniu – są obarczone pewnym błędem analitycznym. Wybór metod analitycznych jest powodowany oceną wiarygodności, co oznacza dążenie do tego by wyniki były jak najbardziej zbliżone do rzeczywistości. Wprowadzono zatem szereg pojęć, które stanowią kryteria oceny tych metod. Są to: dokładność, precyzja, wykrywalność, oznaczalność i czułość.

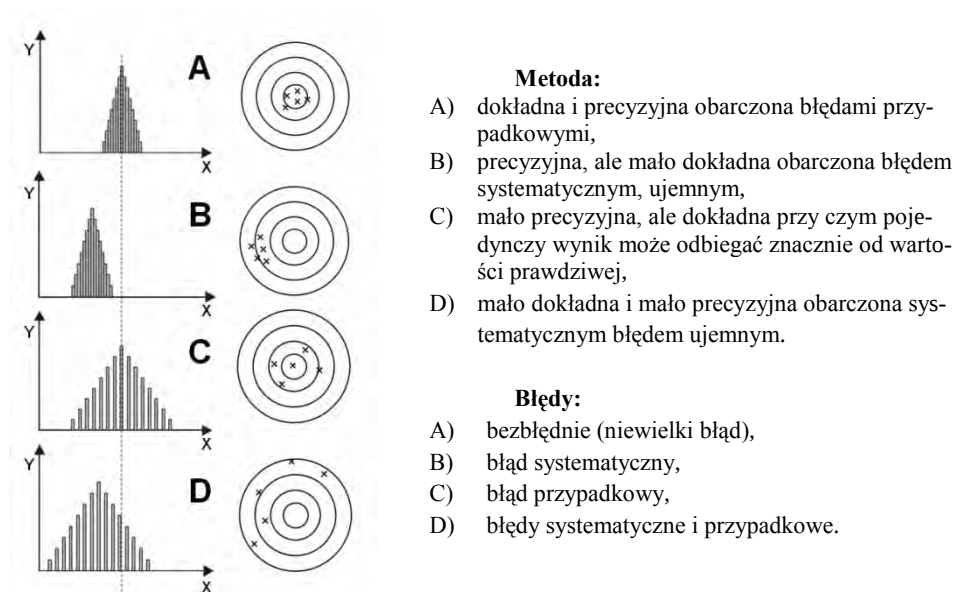
Tabela nr 6.1. Podstawowe pojęcia w analityce

Metoda analityczna	Sposób oznaczania lub wykrywania składników próbki materiału
Precyzja metody	Opisuje powtarzalność (wewnątrz serii pomiarowej) i odtwarzalność (między seriami pomiarowymi) wyników
Dokładność metody	Opisuje zgodność wielkości mierzonej z wartością rzeczywistą
Błąd pomiarowy	Brak precyzji, brak dokładności
Próbka	Materiał podlegający badaniu
Próbka reprezentatywna	Próbka nie różniąca się istotnie pod względem badanej cechy od średniej jej wartości dla całości materiału badanego
Próbka laboratoryjna	Część próbki reprezentatywnej przeznaczona do prowadzenia analiz
Próbka analityczna	Część próbki laboratoryjnej wykorzystana do pojedynczego oznaczenia
Analit	Składnik próbki, poddawany analizie
Próba zerowa (ślepa)	Próbka porównawcza, posiadająca cechy próbki analitycznej nie zawierająca analitu
Oznaczanie	Ilościowe określenie zawartości analitu w badanej próbce
Wykrywanie	Określenie obecności lub nieobecności analitu w badanej próbce
Wykrywalność (granica detekcji)	Najmniejsza graniczna ilość (stężenie) analitu wykrywalna daną metodą z określonym prawdopodobieństwem.
Oznaczalność (granica oznaczalności)	Najmniejsza ilość (stężenie) analitu oznaczalna daną metodą z określonym prawdopodobieństwem (można jeszcze wykryć ale już nie zmierzyć)
Czułość metody analitycznej	Najmniejsza różnica w wynikach jaką można określić za pomocą danej metody i związana z przyrządem pomiarowym.
Selektywność metody	Cecha, umożliwiającą zastosowanie metody do analizy pewnej niewielkiej liczby analitów
Specyficzność metody	Cecha, umożliwiającą zastosowanie metody do analizy tylko jednego analitu

6.1. PRECYZJA I DOKŁADNOŚĆ – BŁĘDY POMIAROWE

Dla określenia dokładności i precyzji ilościowej metody analitycznej można posłużyć się wykresem na rys.6.1., gdzie na osi odciętych (X) oznaczono rzeczywistą zawartość oznaczanego składnika w procentach (100% określa linia przerywana) a na osi rzędnych (Y) liczbę wyników, odpowiadających wartościom procentowym.

Dokładność jest to odległość tych wyników od wartości prawdziwej (100% -owej). **Precyzja** to rozrzut tych wyników.



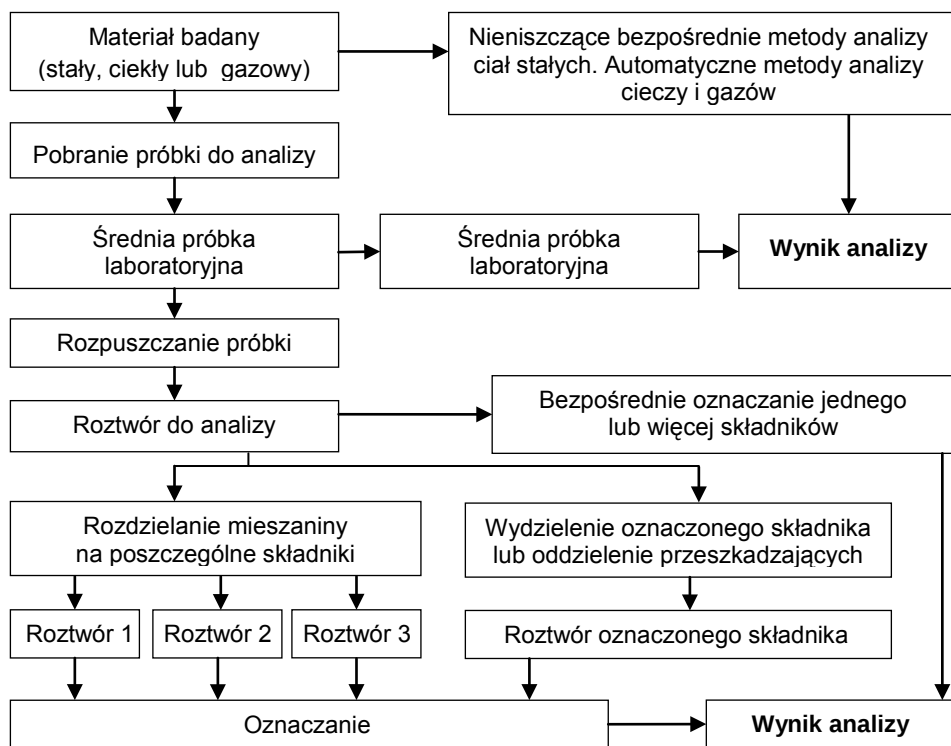
Rys. 6.1. Diagramy wyników metod analitycznych, obciążone błędami o różnej precyzji i dokładności (wg J. Minczewski, Z. Marczenko)

W praktyce analitycznej wybiera się metodę dokładną i precyzyjną, ale mając do wyboru wariant b i c wybiera się zwykle metodę mniej dokładną ale o dużej precyzji. Wykonuje się zwykle 2-3 oznaczenia, ustala się błąd systematyczny i po wprowadzeniu poprawki, można przyjąć, że wynik jest bliski rzeczywistemu.

6.2. ETAPY PROCESU ANALITYCZNEGO

Etapy procesu analitycznego zostały przedstawione na rys. 6.2.

- Czynności wstępne: przygotowanie literaturowe, wybór techniki badawczej i metody postępowania analitycznego, określenie liczby oznaczeń, wybór sprzętu i odczynników),
- pobieranie próbki,
- przygotowanie próbki do analizy,
- pomiar,
- opracowanie wyników,
- wnioski i informacja analityczna,



Rys. 6.2. Etapy procesu analitycznego

Podział metod (nie technik) analitycznych.

- Metody bezwzględne (absolutne) nie wymagają wzorcowania.
- Metody porównawcze (względne) wymagają kalibracji względem znanych wzorców – większość metod należy do tej grupy.

Podział technik analitycznych.

- Techniki elektrochemiczne: jak potencjometria, polarografia i metody pokrewne, konduktometria.
- Techniki optyczne (spektroskopowe): jak spektrofotometria w świetle widzialnym (VIS), nadfiolecie (UV) i podczerwieni (IR), emisyjna spektrofotometria plazmowa (ICP), absorpcyjna spektrofotometria atomowa (AAS), jądrowy rezonans magnetyczny NMR, elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR).
- Techniki chromatograficzne (rozdzielcze): chromatografia cienkowarstwowa (TLC), gazowa (GC), cieczowa (LC, HPLC), jonowa.

- Spektrometria masowa i techniki łączone:
np. chromatografia gazowa – spektrometria masowa (GCMS).
- Techniki radiometryczne.
- Techniki immunochemiczne.
- Techniki termooanalityczne.

6.3. ANALIZA CHEMICZNA – PODZIAŁ METOD

Ze względu na wielkość próbki (zakres wagowy i objętościowy):

- makroanaliza - próbki do 100 mg, $V > 10 \text{ cm}^3$ (decygramowe),
- półmikroanaliza – próbki do 10 mg, $10 \text{ cm}^3 > V > 1 \text{ cm}^3$ (centygramowe),
- mikroanaliza - próbki poniżej 10 mg $1 \text{ cm}^3 > V > 0,1 \text{ cm}^3$ (miligramowe),
- ultra mikroanaliza - próbki poniżej 1 mg, $100 \text{ mm}^3 > V > 0,01$ (mikro-gramowe).

Obecnie coraz większą rolę w analizie chemicznej odgrywają metody pozwalające wykonywać oznaczenia pierwiastków przy śladowych ich zawartościach nawet $10^{-14}\%$ (submikrometody, subultramikrometody). Możliwość oznaczania składników występujących w tak małych ilościach ma znaczenie w różnych dziedzinach, zwłaszcza w oznaczaniu pierwiastków promieniotwórczych, rzadkich i rozproszonych.

Ze względu na sposób pobierania i wykorzystania próbek:

- inwazyjne - próbka ulega bezpowrotnemu zniszczeniu w czasie analizy,
- bezinwazyjne - próbka nie ulega zniszczeniu - po wykonaniu analizy nie zmienia się skład chemiczny ani jej struktura.

Do technik bezinwazyjnych zalicza się **analizy zdalne** in. teleanalizy. Wykonuje się je na odległość w masie analizowanego materiału. Także **przepływowe**, kiedy dokonuje się automatycznej analizy - strumień materiału w sposób ciągły przepuszcza się przez aparat pomiarowy zaopatrzony w odpowiednie detektory.

Ze względu na zastosowane techniki:

- Metody **chemiczne, inaczej klasyczne**, polegają na przeprowadzeniu specyficznych reakcji chemicznych, a zaobserwowane efekty makroskopowe pozwalają wnioskować o obecności i zawartości oznaczanych składników w badanym materiale. Analizy chemiczne, metodą klasyczną, zarówno ilościowe jak i jakościowe, wykonuje się nadal tradycyjnie, manualnie, w formie prostych testów, z użyciem prostej aparatury laboratoryjnej, wagi i wzroku analityka.
- Metody **fizykochemiczne inaczej instrumentalne** charakteryzują się tym, że dokonywany jest pomiar wielkości fizycznych i ich zmiany pod

wpływem zewnętrznych bodźców fizycznych dostarczanych do analizowanych próbek. Najczęściej jest to prąd elektryczny i różne formy promieniowania. Charakter i wielkość otrzymanych sygnałów analitycznych w postaci zmian określonych wielkości fizycznych pozwalają na ustalenie jakościowego i ilościowego składu badanej próbki. Badania przeprowadzane są z użyciem złożonej aparatury zarówno w zakresie samego wykonania analizy jak i rejestracji, a nawet częściowej interpretacji wyników. Analiza instrumentalna jest bardziej kosztowna od klasycznej, ale pozwala na wyeliminowanie działalności analityka i związanych z jego pracą błędów, ponadto umożliwia analizę w miejscach dla człowieka niedostępnych bez narażania jego zdrowia i życia (np. teleanaliza). Czas wykonywania czynności analitycznych jest relatywnie krótszy a oznaczenia są bardziej precyzyjne i dokładniejsze. Do metod, stosowanych w analizie instrumentalnej należy np. spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni, nadfiolecie i zakresie widzialnym, spektrometria mas, spektralna analiza emisyjna, metody elektrochemiczne czy chromatograficzne. Ważną zaletą metod instrumentalnych jest ich obiektywność oraz na ogół duża szybkość i ciągłość wykonywania analizy, a także możliwość automatyzacji i komputeryzacji, co ma istotne znaczenie praktyczne. Jednakże metody instrumentalne nie zawsze są wystarczająco dokładne, a często także nie są dostatecznie precyzyjne, wymagają stosowania wzorców, których skład jest określany klasycznymi metodami chemicznymi a ponadto zwykle bardzo kosztownej aparatury.

- Metody **biochemiczne** wykorzystują procesy enzymatyczne i immunochemiczne.

Podział pod względem rodzaju analizy.

- **Analiza jakościowa** polega na ustaleniu, które związki chemiczne, pierwiastki, jony lub rodniki wchodzi w skład badanego materiału, bez ustalania ich ilości w substancji. Składniki identyfikuje się na podstawie specyficznych reakcji chemicznych lub metodami instrumentalnymi. Współczesna analiza jakościowa wykorzystuje metody instrumentalne: spektrometrię atomową emisyjną, fluorescencję rentgenowską, spektrometrię mas, neutronową analizę aktywacyjną, spektrometrię ramanowską i wiele innych. Jednakże w wielu laboratoriach chemicznych ciągle stosowane są klasyczne metody jakościowe.
- **Analiza strukturalna** umożliwia dokładne ustalenie struktury chemicznej czystych związków chemicznych, czyli liczby atomów, rodzaju i wzajemnego układu wiązań chemicznych składających się na cząsteczki. Współcześnie podstawowymi technikami w analizie strukturalnej jest NMR, FTIR, spektroskopia mas i rentgenografia strukturalna. Zastosowanie promieniowania rentgenowskiego w metodach dyfraktometrycznych (XRD) umożliwia badanie faz krystalograficznych w zakresie ich

identyfikacji jak również składu ilościowego, a w szczegółowych badaniach krystalograficznych pozwala na określenie podstawowych parametrów jak układ krystalograficzny, położenie i budowę komórek elementarnych.

- **Analiza ilościowa** polega na oznaczeniu zawartości jednego, kilku, bądź wszystkich składników badanej próbki. Do chemicznych metod analizy chemicznej np. związków nieorganicznych zalicza się metody miareczkowe, wagowe i instrumentalne. Analiza ilościowa może dostarczyć informacji o ilości określonego indywiduum chemicznego w analizowanej próbce. Zastosowanie metod instrumentalnych umożliwia oznaczenie bardzo małych zawartości składników oraz automatyzację pomiarów.

6.4. REAKCJE CHEMICZNE W ANALIZIE CHEMICZNEJ

W analizie metodami chemicznymi podstawę identyfikacji oraz oznaczeń zawartości składników badanego materiału stanowią reakcje chemiczne, które muszą charakteryzować się powstawaniem efektu łatwego do zaobserwowania lub zmierzenia.

Takim efektem może być:

- zmiana zabarwienia,
- tworzenie lub rozpuszczanie osadu,
- wydzielanie gazu,
- zmiana pH lub potencjału redoks.

Reakcje chemiczne wykorzystywane w analizie powinny przebiegać stechiometrycznie i z dużą szybkością, aby oprócz efektów jakościowych umożliwiły uzyskiwanie również wyników ilościowych.

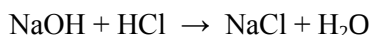
Podstawowe reakcje wykorzystywane w analizie chemicznej to:

- reakcje kwasów z zasadami (zobojętniania),
- reakcje utleniania i redukcji,
- reakcje tworzenia związków kompleksowych,
- reakcje strącania osadów.

6.4.1. Reakcje kwasów, zasad i soli

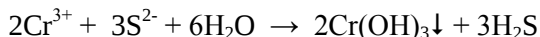
Kwasy, zasady i sole w roztworach wodnych ulegają całkowitej lub częściowej dysocjacji elektrolitycznej, a reakcje pomiędzy nimi przebiegają w sposób jonowy.

Reakcje między kwasami i zasadami noszą nazwę reakcji **zobojętniania** produktami są sól i woda. Jeżeli reagują ze sobą mocne elektrolity to wytworzona sól jest całkowicie zdysocjowana na jony, utworzenie trudno zdysocjowanej cząsteczki wody powoduje, że reakcja zobojętniania przebiega w sposób nieodwracalny, np:



Jeżeli reagują ze sobą kwas i zasada gdzie conajmniej jedna z substancji jest elektrolitem słabym, to wytworzona sól ulega hydrolizie (patrz rozdział Roztwory wodne). W analizie chemicznej wykorzystuje się **reakcje hydrolizy**, które przebiegają praktycznie nieodwracalnie, np. jeżeli otrzymane w jej wyniku produkty są trudno rozpuszczalne w wodzie i wytrącają się w postaci osadu. Przykładem jest wytrącanie siarczku chromu(III) za pomocą $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Wydziela się wówczas z roztworu nie siarczek lecz trudno rozpuszczalny wodorotlenek:



Ważną reakcją analityczną jest reakcja wypierania:

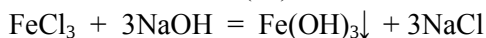
- słabych lub bardziej lotnych kwasów i zasad z ich soli za pomocą mocnych mniej lotnych kwasów lub zasad, np. mocny kwas solny wyprze słaby węglowy z jego soli:



lub mocna zasada potasowa wyprze słabą amonową:



- trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali za pomocą zasad, np. strącenie osadu wodorotlenku żelaza (III):



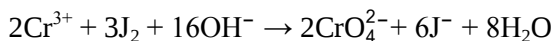
6.4.2. Reakcje utleniania i redukcji

Reakcje utleniania i redukcji (reakcje redoks) są to reakcje przebiegające z wymianą elektronów pomiędzy substancją zdolną do oddawania elektronów (reduktorem) a substancją zdolną do pobierania elektronów (utleniaczem). Patrz rozdział Elektrochemia.

Reakcje redoks przebiegające w roztworach wodnych, i w których biorą udział jony wody przebiegają samorzutnie tylko w określonym środowisku, np.: reakcja utleniania jonów S^{2-} do siarki przebiega samorzutnie w środowisku kwaśnym:



a reakcja utleniania jonów Cr^{3+} do jonów CrO_4^{2-} przebiega w środowisku zasadowym:



6.4.3. Reakcje kompleksowania

Związki kompleksowe tworzą najczęściej atomy pierwiastków d i f- elektro- nowych dzięki wiązaniom koordynacyjnym.

Reakcje kompleksowania mają szerokie zastosowanie w analityce jako reakcje charakterystyczne, stanowiące podstawę wykrywania danego jonu w roztworze, np. do wykrywania jonów miedzi Cu^{2+} w roztworze – z wodą amoniakalną tworzy się jon kompleksowy $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, który zabarwia roztwór na ciemnoszafirowo, albo do wykrywania jonów Fe^{3+} – po dodaniu rodanku tworzą się kompleksy tiocyjankowe $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ barwiące roztwór na czerwono.

Stosowane są też do przeprowadzenia trudno rozpuszczalnych związków do roztworu albo jako tzw. reakcje maskowania (przeprowadzenia w bardzo trwałe rozpuszczalny kompleks jonów przeszkadzających w reakcjach innych jonów).

6.5. PROCEDURA WYKONYWANIA ANALIZ CHEMICZNYCH

W laboratoriach chemicznych dla potrzeb budownictwa, wykonywane są najczęściej analizy w skali półmikro i w trybie inwazyjnym.

6.5.1. Etapy procesu analitycznego

Wykonanie zadania analitycznego zaczyna się od **czynności wstępnych**: przygotowanie literaturowe, wybór techniki analitycznej, metody i liczby oznaczeń, sprzętu i odczynników.

Następne etapy to:

- **Pobieranie średniej próbki.** Podczas pobierania próbek do analizy należy pamiętać aby to była próbka reprezentatywna i wiarygodna. Czynniki, które wpływają na obniżenie wiarygodności próbki to m.in. zanieczyszczenia na etapie pobierania, utrata lotnych składników próbki, reakcje ze składnikami powietrza (tlen, para wodna, dwutlenek węgla), rozkład próbki np. przez promieniowanie UV, degradacja termiczna, reakcje katalityczne. Operacje jak pobór, opakowanie, transport, przechowywanie zawsze muszą być zgodne z obowiązującą normą prawną.
- **Przygotowanie próbki do analizy:** rozdrobnienie, oczyszczenie, przeprowadzenie do roztworu (w wyniku roztwarzania, rozpuszczania lub ługowania).
- **Oddzielenie lub zagęszczenie oznaczonego składnika** (np. przez wytrącenie osadu, destylację, wymianę jonową, elektrolizę, ekstrakcję, chromatografię).
- **Maskowanie przeszkadzających składników** (np. za pomocą odczynników redukujących, kompleksotwórczych).
- **Pomiar.**
- **Opracowanie wyników.**
- **Wnioski i informacja analityczna.**

6.5.2. Techniki przeprowadzania badań analitycznych

Analizowana próbka materiału jest najczęściej mieszaniną różnych substancji, dlatego konieczne jest aby oddzielić poszczególne składniki. Stosuje się do tego celu zazwyczaj określone rozpuszczalniki nieorganiczne i organiczne, które w sposób mniej lub bardziej selektywny przenoszą składniki do roztworu. Rozdział składników w fazie ciekłej jest możliwy, z wykorzystaniem następujących sposobów:

- Wytracanie składników w postaci osadów. W przypadku osadów krystalicznych wykorzystuje się różnicę rozpuszczalności wytracanych związków chemicznych, również zależności rozpuszczalności związku od temperatury.
- Ekstrakcja, to technika selektywnego rozdzielania mieszanin polegająca na przejściu substancji rozpuszczonej w jednej cieczy do drugiej, przy czym musi być zachowany warunek nie mieszalności wzajemnej obu rozpuszczalników. Do rozdziału bardzo często stosuje się wodę i rozpuszczalniki organiczne.
- Destylacja opiera się na wykorzystaniu różnicy temperatur wrzenia rozdzielanych składników lotnych. Ciecz zamienia się w parę, która następnie jest skraplana. W szczególnych przypadkach tworzą się roztwory, których nie można rozdzielić przy pomocy destylacji, noszą one specjalną nazwę - roztworów azeotropowych. Związki nielotne pozostają w naczyniu destylacyjnym.
- Chromatografia opiera się na różnicy w wartościach tzw. współczynników podziału. W metodzie tej mamy do czynienia z dwiema fazami ruchomą: roztworem albo gazem oraz nieruchomą w porach substancji stałej. Składniki w fazie ruchomej poruszają się z charakterystyczną dla każdego szybkością, wskutek zachodzących zjawisk fizykochemicznych takich jak: adsorpcja chemiczna czy fizyczna, a także podział albo wymiana jonów.
- Elektroliza mieszaniny metali prowadzi do ich rozdziału przy zastosowaniu prądu elektrycznego o odpowiednio dobranych parametrach. Oznaczany metal rozpuszczany jest anodowo (stanowi anodę) i jednocześnie w postaci czystej wydzielany na katodzie. Pozostałe składniki ulegają rozpuszczeniu w elektrolicie lub wydzielają się w postaci szlamu (osadu). Proces określany w technice jako elektrorafinacja wykorzystywany jest do głębokiego oczyszczania metali szczególnie często w przypadku miedzi i ołowiu.

6.5.3. Naczynia i sprzęt laboratoryjny stosowane w półmikroanalizie jakościowej

Do podstawowych naczyń i sprzętu laboratoryjnego, stosowanych w analizie jakościowej, należą: statywy, próbówki, zlewki, pipetki, bagietki, szkiełka

zegarkowe, mózdzierze, tryskawka, drucik platynowy, szczypce, lejki, tygle, parownice. Oprócz wyżej wymienionego sprzętu korzysta się również z wyposażenia ogólnego sali, w której przeprowadza się badania jakościowe substancji, między innymi z: wirówki laboratoryjnej, zestawów do ogrzewania, wagi technicznej, mikroskopu, suszarki elektrycznej.

6.5.4. Rodzaje odczynników chemicznych

Odczynniki chemiczne można podzielić na grupy **według stopnia ich czystości**. Wyróżnia się odczynniki:

- spektralnie czyste (spektr. cz.),
- czyste do analiz (cz.d.a.),
- czyste (cz.),
- techniczne (t.).

Ogólną zasadą w analizie chemicznej jest stosowanie odczynników czystych, czułych i specyficznych.

Miarą **czułości reakcji analitycznej** jest masa jonów w określonej objętości rozpuszczalnika, która daje dostrzegalną reakcję z wybranym odczynnikiem, a więc graniczne stężenie badanego roztworu, poniżej którego reakcja nie jest rozpoznawalna. Czułość reakcji określa się ilościowo za pomocą **wykrywalnego minimum i granicznego rozcieńczenia**.

Graniczne rozcieńczenie jest to najmniejsze stężenie jonu, jakie można wykryć przy użyciu wybranego odczynnika chemicznego. Określa się je stosunkiem masy substancji rozpuszczonej do masy rozpuszczalnika.

Minimum wykrywalne jest to najmniejsza ilość określonych jonów wystarczająca do ich wykrycia w analizie jakościowej.

Odczynniki dzieli się ze względu na zastosowanie na:

- **Specyficzne** – w określonych warunkach dają reakcję tylko z wybranym jonem, co pozwala na wykrycie obecności tego jonu w mieszaninie.
- **Selektywne** – dają podobne reakcje z określoną grupą jonów.
- **Maskujące** – łączą się z jonami przeszkadzającymi w analizie, wiążąc je w trwałe zespoły przez to obniżając znacznie ich stężenie. W ten sposób można wyłączyć jony przeszkadzające w reakcjach wykrywania lub oznaczania.
- **Grupowe** – wykazują zdolność wytrącania pewnej grupy jonów z roztworu w określonych warunkach i pozwalają na rozdzielenie jonów znajdujących się w roztworze na grupy analityczne.
- **Charakterystyczne** – pozwalają na rozdział określonej grupy analitycznej na poszczególne jony.

Odczynniki można również podzielić **ze względu na ich stan skupienia**, tj. na stałe, ciekłe i gazowe.

- **Odczynniki ciekłe** są przechowywane w butelkach zamkniętych korkami z pipetkami.
- **Odczynniki stałe** przechowuje się w słoikach zamykanych korkami na szlif.
- **Odczynników gazowych** nie przechowuje się, wytwarza się je w wyniku reakcji pomocniczych w roztworach i są stosowane w chwili tworzenia (*in statu nascendi*).

Pojemniki stosowane do przechowywania odczynników powinny mieć czyste i czytelne etykiety. Odczynniki, ulegające działaniu światła, należy przechowywać w butelkach z ciemnego szkła. Należą do nich: KJ, AgNO_3 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, odczynniki sporządzone, np. Nesslera. Niektóre odczynniki, jak np.: woda utleniona, woda chlorowa, roztwór SnCl_2 , są nietrwałe i ulegają rozkładowi. Przed ich użyciem należy sprawdzić czy reagują z roztworem odpowiedniej soli.

Podstawowym warunkiem uzyskania poprawnych wyników analizy jest czystość odczynników. Dlatego należy szczególnie uważać, aby nie uległy one zanieczyszczeniu. Roztwory odczynników są przygotowywane w dużych butlach, o pojemności od 1 do 5 dm³, a następnie są przelewane do mniejszych butelek, o pojemności 0,1 – 1 dm³.

Podstawowe zasady posługiwania się odczynnikami:

Butelki powinny być czyste wewnątrz i z zewnątrz. W przypadku polania ścianki odczynnikiem należy natychmiast umyć z zewnątrz butelkę.

1. Kurek należy wyjmować w taki sposób, aby nie został zanieczyszczony substancją obcą i nie został zamieniony na inny. Po odlaniu potrzebnej objętości odczynnika, należy natychmiast butelkę szczelnie zamknąć.
2. Podczas przenoszenia cieczy, za pomocą pipetki, należy ją trzymać zawsze nad otworem naczynia, ale w taki sposób, aby nie dotykała jego ścianek.
3. Pipetkę po wkropleniu odczynnika, należy natychmiast włożyć do butelki, nie wolno jej odkładać na stół.
4. Przy stosowaniu stężonych roztworów (w butelkach ze stężonymi roztworami nie powinno być pipetek), należy przy ich pobieraniu postępować następująco:
 - odlać niewielką ilość cieczy do tygła lub innego małego naczynka,
 - pobrać określoną objętość cieczy,
 - resztę nie zużytego odczynnika wylać, nie wolno wlewać odczynników z powrotem do butelki,

- dozowanie odczynników powinno się odbywać starannie i ściśle według przepisu.
5. Pobieranie odczynnika na bagietkę lub drucik platynowy powinno się odbywać z zagłębienia płytki porcelanowej.

6.5.5. Operacje stosowane w półmikroanalizie chemicznej

Operacjami najczęściej przeprowadzanymi podczas badań jakościowych są:

- wstępne oględziny próbki,
- rozpuszczanie substancji stałej,
- stapianie,
- mineralizacja próbek,
- zateżnianie i odparowywanie roztworów,
- wytrącanie osadów,
- oddzielanie osadów od roztworu,
- przemywanie osadu,
- suszenie i prażenie osadów.

WSTĘPNE OGŁĘDZINY

Dokładne obejrzenie próbki stałej pozwala ustalić, czy jest to materiał jednorodny czy też stanowi wielofazową mieszaninę. W przypadku materiałów proszkowych można posłużyć się lupą lub mikroskopem w celu określenia czy jest to materiał mineralny czy typu soli, a może sproszkowany metal lub stop.

Zabarwienie próbki może sugerować rodzaj materiału, a nawet formę uwodnioną lub bezwodną. Na przykład bezwodne sole kobaltu są niebieskie, a uwodnione różowe. Uwodnione sole miedzi(II) są niebieskie, niklu zielone. Sole zawierające kation cerowy są żółte, natomiast sole z anionem nadmanganianowym fioletowe.

Zapach próbki stałej może już świadczyć o jej składzie. Na przykład zapach gorzkich migdałów mogą wydzielać silnie toksyczne cyjanki metali alkalicznych, siarkowodór (woń zgniłych jaj) może pochodzić od siarczków, a zapach palonej siarki (dwutlenku siarki) od siarczynów. Intensywność zapachu może nasilić się po zakwaszeniu lub zalkalizowaniu próbki, jak w przypadku soli amonowych (wydzielający się amoniak).

ROZPUSZCZANIE LUB ROZTWARZANIE SUBSTANCJI STAŁEJ

Operacja rozpuszczania polega na przeprowadzaniu próbki substancji do roztworu bez reakcji chemicznej. Częstki rozpuszczane ulegają rozproszeniu i przenikaniu między cząsteczki rozpuszczalnika. Powszechnie stosowanym w analizie rozpuszczalnikiem jest woda. Z powstałego roztworu można ponownie otrzymać substancję rozpuszczoną w stanie nie zmienionym. W Tablicy XII przedstawiono roztwarzalność wybranych substancji chemicznych.

Proces rozpuszczania/roztwarzania przeprowadza się wówczas, gdy do analizy otrzymuje się próbkę w postaci ciała stałego lub gdy w toku analizy powstaje osad, który poddaje się dalszej obróbce. Próby rozpuszczania/roztwarzania przeprowadza się w temperaturze pokojowej, a przy braku efektu w temperaturach wyższych aż do temperatury wrzenia rozpuszczalnika.

Przenoszenie próbki stałej do roztworu wymaga znajomości jej rozpuszczalności w określonym rozpuszczalniku (Tablica XII).

W przypadku gdy rozpuszczalność nie jest znana należy przeprowadzić próby z różnymi rozpuszczalnikami.

• **Zaczyna się zawsze od próby z wodą destylowaną.**

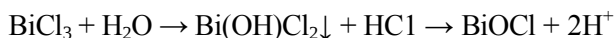
Podczas rozpuszczania substancji w wodzie zawsze należy obserwować zmiany i wygląd otrzymanego roztworu.

Tabela 6.2. Barwa roztworu wodnego może świadczyć o obecności określonych jonów.

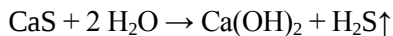
Barwa	Kation	Barwa	Anion
niebieska	Cu^{2+}	żółta	CrO_4^{2-}
żółta	Fe^{3+}	pomarańczowa	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
czerwono-fioletowa	Co^{2+}	fioletowa	MnO_4^-
zielona	Ni^{2+}	żółtawozielona	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
zielona lub fioletowa	Cr^{3+}	fioletowy (bezbarwny)	I_3^- (I^-)

Zbadanie odczynu roztworu, powstałego po rozpuszczeniu badanej próbki, daje już wstępną orientację o rodzaju związku chemicznego. Niektóre sole ulegają hydrolizie, co wpływa na odczyn roztworu.

Podczas rozpuszczania substancji w wodzie czasem pojawia się osad galaretowaty, różny od pierwotnego co również świadczy o hydrolizie. Przykładem takiego zachowania mogą być sole bizmutu. Proste jony Bi^{3+} istnieją tylko w bardzo kwaśnych roztworach. Już przy $\text{pH} = 1$ wytrącają się białe kłaczkowate osady soli zasadowych. Również podczas rozcieńczania wodą stężonych roztworów tych soli wytrącają się osady soli bizmutylowych:



Siarczki niektórych metali wskutek hydrolizy wydzielają siarkowodór o charakterystycznym zapachu:



Jeżeli po operacji rozpuszczania substancji w wodzie pozostał osad, to mogło nastąpić tylko częściowe jej rozpuszczenie. Należy wówczas oddzielić osad, a parę kropli roztworu przenieść na szkiełko zegarkowe i odparować do suchej pozostałości. Sucha pozostałość świadczy o częściowym rozpuszczeniu się

osadu. Roztwór należy pozostawić do dalszych badań, a osad poddawać dalszemu procesowi rozpuszczania np. w wodzie na gorąco lub roztwarzaniu.

Należy odróżniać proces rozpuszczania od roztwarzania. Patrz Tablica XII. W procesie roztwarzania, stosuje się inne niż woda rozpuszczalniki, np. kwasy, zasady a substancje stałe przechodzą do roztworu wskutek zachodzących przemian chemicznych.

Zgodnie z równaniami reakcji roztwarzania węglanu wapnia (np. kamienia kotłowego) w kwasie solnym: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{CO}_2\uparrow$

lub siarczku cynku: $\text{ZnS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

z powstałych roztworów, w obu przypadkach, nie można odzyskać pierwotnych substancji. Zachodzą reakcje chemiczne, które polegają na przejściu jonów wapnia i cynku do roztworu i związaniu jonów węglanowych w gazowy dwutlenek węgla, natomiast siarki(II) w lotny siarkowodor. Dlatego podczas roztwarzania próbek należy obserwować ich zachowanie. Pojawienie się pęcherzyków gazu świadczy o wydzielaniu się składnika próbki do atmosfery i w rezultacie o jego stracie.

Gdyby celem analizy było zbadanie obecności węgla i siarki w nieznanach próbkach, to proces roztwarzania należałoby prowadzić w taki sposób, aby nie stracić wydzielających się gazów. W takich przypadkach do roztwarzania próbek stosuje się zestawy, umożliwiające odprowadzenie gazów do zamkniętych naczyń, zawierających odczynnik reagujący z odpowiednim gazem.

Kolejność stosowania rozpuszczalników do roztwarzania próbki jest następująca:

- **rozcieńczony kwas solny (2M),**
- **stężony kwas solny.**

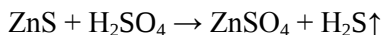
Osad zadaje się rozcieńczonym kwasem solnym (2-molowym) i w razie potrzeby ogrzewa. Podczas tego procesu mogą wydzielać się gazy, jak H_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 , HCN , Cl_2 , i inne. Jeżeli substancja nie uległa roztworzeniu, należy odlać rozcieńczony kwas solny i zastąpić go stężonym. Kwasy wprowadza się ostrożnie po ściankach szklanego naczynia, unikając jego nadmiaru. Po roztworzeniu substancji odparowuje się roztwór prawie do sucha i rozcieńcza wodą. Usuwa się w ten sposób nadmiar HCl , który mógłby przeszkadzać w dalszej analizie.

Czasem po rozpuszczeniu substancji, wydziela się galaretowaty osad kwasów metakrzemowych ($\text{nSiO}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$), co świadczy o obecności w badanej próbce krzemionki (SiO_2) lub krzemianów. W przypadku takim ponownie do roztworu dodaje się stężony HCl , odparowuje do sucha, osad zwilża się stężonym HCl , rozcieńcza się wodą i przez filtrowanie na sączku oddziela się roztwór od osadu.

Jeżeli roztworzenie osadu w HCl nie nastąpiło należy próbować innych rozpuszczalników:

- **na przykład kwasów:** H_2SO_4 , HNO_3 , HF , HClO_4 .

Roztworzenie w **kwasie siarkowym(VI)** stosuje się do oznaczania soli chlorkowych w materiałach lub gdy zachodzi obawa, że niektóre oznaczane składniki mogą się ulotnić w postaci chlorków. Rozcieńczony kwas siarkowy (VI) nie ma właściwości utleniających i proces roztwarzania w nim przebiega podobnie jak w kwasie solnym, jak w reakcji roztwarzania siarczku cynku:

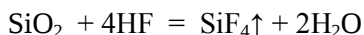


Natomiast stężony, gorący kwas siarkowy(VI) działa utleniająco, siarka w siarczku (-2 stopień utlenienia) utlenia się a siarka w kwasie siarkowym (VI) redukuje się do SO_2 (IV):



Roztworzenie próbki materiału w **kwasie azotowym(V)** najczęściej powoduje jej utlenienie a kwas redukuje się do tlenków azotu (obserwowany brunatny dym).

Do rozkładu materiałów krzemianowych, w tym spoiw cementowych, można stosować **kwas fluorowodorowy** w mieszaninie z innymi kwasami. Powstający w wyniku reakcji czterofluorek krzemu jest lotny i uchodzi ze środowiska reakcji:



Po roztworzeniu próbki nadmiar kwasu HF usuwa się przez odparowanie zawartości tygla z kwasem siarkowym lub nadchlorowym aż do pojawienia się dymów. Po rozcieńczeniu wodą roztwór bada się na obecność i zawartość kationów.

Roztworzenie próbek w stężonych kwasach mineralnych (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4), można przeprowadzać w naczyniach szklanych. Należy jednak pamiętać, że kwas fluorowodorowy rozpuszcza szkło, więc w takich przypadkach należy używać tygli i parownic platynowych (Fot. 6.1.).



Fot. 6.1. Roztworzenie próbek cementu w HClO_4 i w HF w parownicach platynowych

Najczęściej przeprowadzanie substancji do roztworu dokonuje się w przykrytej szkiełkiem zegarkowym zlewce, w kolbie lub parownicze, które dla przyspieszenia procesu rozpuszczenia podgrzewa się, zwykle na łaźni wodnej. Czasem wydzielają się gazy (np. CO₂, H₂, SO₂, NO_x), które mogą powodować rozpryskiwanie się cieczy i spowodować stratę rozpuszczanej substancji.

Uwaga! Tlenki azotu są silnymi truciznami, dlatego należy zachować szczególną ostrożność i roztwarzanie zawsze przeprowadzać pod wyciągiem.

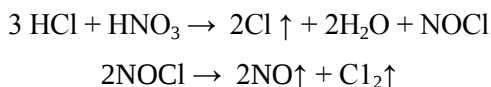
Przykładem może być roztwarzanie siarczku miedzi(II) w gorącym, rozcieńczonym **kwasie azotowym(V)**:



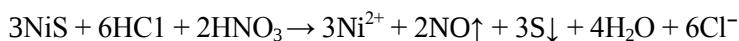
Podobnie, jak w przypadku kwasu solnego roztwór należy odparować do małej objętości, aby odpędzić nadmiar kwasu, a pozostałość rozcieńczyć wodą. Może pojawić się osad uwodnionej krzemionki, siarki koloidalnej lub zhydrolizowanych soli.

Osad należy zawsze oddzielić od roztworu i przeprowadzić próby jego roztwarzalności w innych odczynnikach, np. w **mieszaninach kwasów** (woda królewska - 3 cz. HCl + 1 cz. HNO₃),

- **Woda królewska** działa silnie utleniająco, również wskutek powstającego w reakcji chloru *in statu nascendi*:



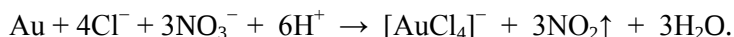
Przykładem działania wody królewskiej jest reakcja roztwarzania siarczku niklu:



U w a g a ! Roztworzenie w wodzie królewskiej należy prowadzić pod wyciągiem i nie używać naczyń platynowych, gdyż wydzielający się chlor platynę rozpuszcza.

Przy roztwarzaniu w wodzie królewskiej należy unikać jej nadmiaru ponieważ niektóre sole (np. HgCl₂ i AgCl) podczas procesu odparowywania mogą się ulotnić z parami kwasów i wody. Otrzymany roztwór należy odparować pod wyciągiem prawie do sucha i rozcieńczyć wodą.

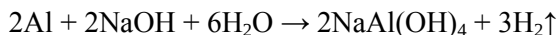
Należy zaznaczyć, że roztwarzanie w wodzie królewskiej metali szlachetnych, np. złota nie polega na jej wysokim potencjale utleniającym, ponieważ jest on niższy od potencjału stężonego kwasu azotowego, lecz na kompleksującym działaniu jonów chlorkowych, co obniża potencjały metali szlachetnych:



Jako substancji rozpuszczających np. metale amfoteryczne lub ich stopy używa się:

- **roztworów mocnych zasad** (NaOH lub KOH, NH_4OH).

Roztworzenie metalicznego glinu w wodorotlenkach prowadzi do utworzenia glinianu i wydzielania wodoru:



Na przykład 20% ługiem sodowym można rozłożyć boksyt, tj. ilastą rudę glinu, składającą się głównie z wodorotlenków glinu.

Roztwory wodorotlenków i węglanów alkalicznych o różnych stężeniach wykorzystuje się w analizie fazowej minerałów.

Jeżeli roztwarzany jest pierwiastek stosunkowo szlachetny to stosuje się:

- **stężone ługi z dodatkiem utleniacza** ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ lub $\text{KOH} + \text{Br}_2$).

Roztwory niektórych soli mogą służyć do selektywnego rozpuszczania:

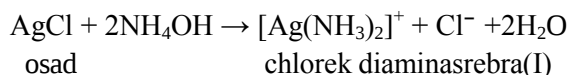
- **np. w roztworach soli: HgCl_2 , CuCl_2 , AlCl_3 .**

Stosując chlorek miedzi lub rtęci można rozpuścić żelazo w obecności tlenków żelaza (np. oznaczenie ilościowe żelaza metalicznego w próbce z wykluczeniem żelaza w rdzy). Natomiast chlorek glinu pozwoli rozłożyć fluorek wapnia - powstaje wówczas trwały ale rozpuszczalny fluorkowy kompleks glinu.

Duże znaczenie w analizie mają związki kompleksowe. Osady można zatem też rozтворzyć:

- **w roztworach związków tworzących rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe.**

Na przykład trudno rozpuszczalny osad chlorku srebra (AgCl) ulega roztworzeniu w wodorotlenku amonu (wodzie amoniakalnej), przechodząc w rozpuszczalną sól kompleksową:



Metaliczną miedź można roztworzyć w roztworach amoniaku przy współudziale tlenu, lub w roztworze cyjanku potasowego (KCN).

Tworzą się wówczas rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ – kation amomiedziowy i $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ – kation cyjanomiedziowy).

Jeżeli próbka nie ulega roztworzeniu, to ją należy:

- **stopić z topnikiem lub zmineralizować.**

Do substancji praktycznie nierozpuszczalnych w kwasach mineralnych należy siarczan baru, strontu, ołowiu i częściowo wapnia, halogenki srebra (AgI , AgCl , AgBr), niektóre tlenki (naturalne lub otrzymywane podczas prażenia), jak Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , ale również fluorek wapnia czy węgiel krzemu.

Substancje nierozpuszczalne w nieorganicznych rozpuszczalnikach przeprowadza się do roztworu poprzez stapianie z odpowiednimi substancjami tzw. topnikami. Analiza chemiczna cementu, wg aktualnej normy również przebiega z zastosowaniem topników.

STAPIANIE PRÓBEK Z TOPNIKAMI

Reakcję chemiczną można przyspieszyć poprzez podwyższenie temperatury oraz zwiększenie stężenia reagentów. W środowisku stopionych soli spełnione są te dwa warunki równocześnie. Zwłaszcza wysoka temperatura podczas stapiania jest przyczyną, że substancje o dużej odporności chemicznej udaje się rozłożyć i przeprowadzić do roztworu. Reakcje w stopionych solach przebiegają zwykle w zupełnie odmienny sposób niż w roztworach wodnych.

Proces stapiania polega na wymieszaniu rozdrobnionej próbki (sproszkowanej) z dobrze dobranym topnikiem w odpowiednim naczyniu laboratoryjnym i ogrzewaniu początkowo małym płomieniem, aby odparowała woda, a następnie w wyższej temperaturze.

Substancje, zwane topnikami, używane są podczas topienia innych substancji w celu obniżenia ich temperatury topnienia. W stanie płynnym zachodzą reakcje chemiczne w wyniku których, substancja nierozpuszczalna przechodzi w postać rozpuszczalną.

Rozłożoną próbkę w postaci płynnej, jednolitej masy, łatwo przeprowadza się do roztworu działając na nią wodą lub rozcieńczonym kwasem.

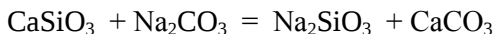
Aby uzyskać dobry rezultat takiego zabiegu należy pamiętać, aby próbka była bardzo dobrze rozdrobniona, ilość topnika powinna być 5-10 razy większa niż rozkładanej substancji. Należy również uwzględnić materiał naczynia, w którym dokonuje się stapianie. Tygiel powinien zachować bierność chemiczną w stosunku do stapianych substancji.

W praktyce najczęściej stosuje się następujące topniki (Tablica XIII): węglan sodowy, węglan sodowy + węglan potasowy, węglan sodowy + boraks, węglan sodowy + azotan potasowy, wodorotlenek sodowy lub potasowy, nadtlenek sodowy, pirosiarczan potasowy.

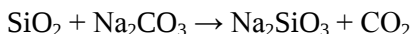
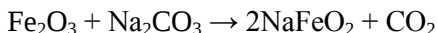
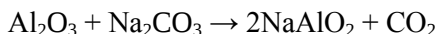
Topniki dzielą się na kwaśne i zasadowe. Zasada ich stosowania jest taka, że materiały o charakterze kwaśnym, np. zawierające w przewodzie krzemionkę, stapia się z topnikami alkalicznymi, jak węglan sodowy (temp. topnienia 820°C), czasami z dodatkiem potasowego (t. t. 690°C).

Przykładem takich procesów jest stapianie z węglanem sodu (sodą) materiałów powszechnie stosowanych w budownictwie, tj. trudno rozpuszczalnych krzemianów i glinokrzemianów wapnia w surowcach i wyrobach krzemianowych. Przeprowadzenie stałej próbki cementu do roztworu też wykonuje się z zastosowaniem odpowiednich topników. Więcej informacji na ten temat podano w rozdziale 10 Spoiwa cementowe – skład chemiczny.

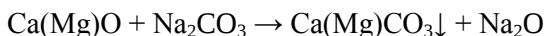
W podwyższonej temperaturze soda reaguje ze składnikami stapianego materiału i powstają związki łatwo rozpuszczalne w wodzie, np. gliniany, żelaziany(III) i krzemiany sodowe, zgodnie z równaniami reakcji np. rozkładu krzemianu wapnia:



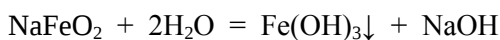
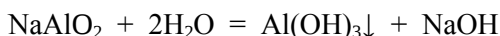
lub rozkład złożonych materiałów np. gliny:



Tlenki wapnia i magnezu, w zależności od temperatury procesu, w wodorotlenki lub węglany:



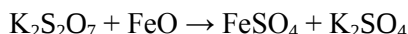
Podczas ługowania powstałej mieszaniny wodą, do roztworu przechodzą krzemian sodowy i część glinu w postaci glinianu sodowego, natomiast w osadzie pozostają wodorotlenki glinu i żelaza(III), jako produkty hydrolizy glinianów i żelazianów:



oraz węglany wapnia i magnezu. Wszystkie dobrze rozpuszczają się w HCl.

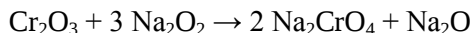
Próbki zasadowe stapia się z topnikami kwaśnymi, którego typowym przedstawicielem jest pirosiarczan potasowy $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (t. t. ok. 300°C).

Substancje o charakterze zasadowym, np. tlenki metali, stopione z pirosiarczanem(VI) potasu tworzą rozpuszczalne siarczany(VI) zgodnie z równaniem reakcji:

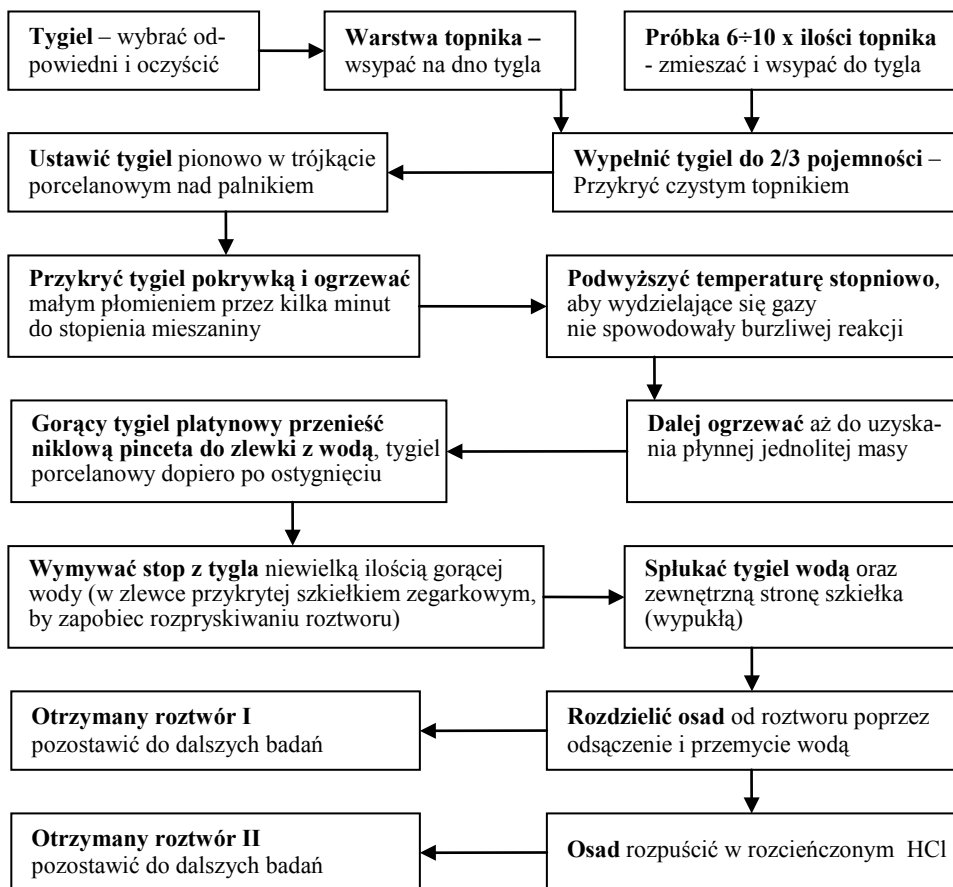


Topniki w wysokich temperaturach mają właściwości utleniające, chociaż do stapiania niektórych materiałów, jak np. minerały siarczkowe, a także materiały krzemianowe stosuje się silnie utleniające mieszaniny topników, z dodatkiem azotanu sodowego NaNO_3 lub nadtlenu sodowego.

Mieszaninę Na_2CO_3 i Na_2O_2 stosuje się do stapiania z solami chromu, manganu i niektórymi siarczkami. Na przykład rudy chromu stapia się z nadtlaniem sodu w celu otrzymania rozpuszczalnych w wodzie chromianów:



Analiza chemiczna cementów, których głównymi składnikami są krzemiany wapnia, opisana została w obowiązującej normie PN-EN 196-2:2006.



Rys.6.3. Procedura stapiania próbki materiału

Procedura stapiania przedstawiona jest na rys. 6.3.

W analityce technikę stapiania wykorzystuje się stosunkowo rzadko z następujących powodów:

- zużycie znacznych ilości odczynników o dużej czystości,
- stosowanie tygli wykonanych ze specjalnych materiałów i związane z tym wysokie koszty,
- wzrost dodawanych składników ze względu na stosowanie dużych ilości topnika i kontakt w podwyższonej temperaturze z materiałem naczynia,
- straty lotnych składników próbki z powodu wysokiej temperatury stapiania.

Tygle do stapiania próbek

Rodzaj tygla zależy od właściwości stapianych mieszanin. Charakterystyka technik stapiania przedstawiona jest w tablicy XIII.

Najbardziej uniwersalne są tygle porcelanowe i platynowe. Zanieczyszczone tygle platynowe oczyszcza się przez ogrzewanie ze stężonym kwasem solnym, a następnie płucze wodą zakwaszoną kwasem azotowym(V). Jeżeli naczynie nadal jest zanieczyszczone, to stapia się w nim pirosiarczan(VI) potasu.

Tygli platynowych nie można używać do ogrzewania mieszanin zawierających substancje utleniające i silne alkalia, a także związków łatwo redukujących się do metali, które tworzą z platyną stopy, jak srebro, rtęć, ołów, antymon, bizmut, cyna, cynk.

Nie można stosować naczyń platynowych również w przypadku związków wydzielających podczas ogrzewania gazy, powodujące kruchość platyny (np. chlor, brom czy jod).

MINERALIZACJA PRÓBEK

Mineralizację próbek wykonuje się zwykle ze względu na obecne w nich składniki organiczne. Mineralizacja próbek substancji organicznych polega na przemianie składników organicznych w postać umożliwiającą oznaczenie składników nieorganicznych. Ma to szczególne znaczenie w inżynierii budownictwa np. w przypadku analizy starych zapraw i odtworzenia ich składu podczas remontów i konserwacji zabytków.

Przykładem mineralizacji jest rozkład materiałów zawierających białko w stężonym kwasie siarkowym. Azot wchodzący w skład białek, w tych warunkach, tworzy siarczan amonu. Oznaczając zawartość azotu w siarczanie(VI) amonu można określić zawartość białka w badanym produkcie.

Rozróżnia się dwa zasadnicze sposoby mineralizacji – metodę suchą i mokrą.

Mineralizacja metodą suchą

Suchy sposób mineralizacji przeprowadza się w przypadku dużych próbek. Do grupy technik mineralizacji na sucho próbek (5 - 100 g) należy:

- spopielanie,
- stapianie,
- mineralizacja niskotemperaturowa w plazmie tlenowej,
- mineralizacja w tlenie.

Mineralizacja sucha w sposób najprostszy polega na spaleniu organicznej części próbki w powietrzu, np. przez ogrzewanie w otwartym tyglu kwarcowym, platynowym lub porcelanowym lub w płomieniu palnika. Temperatura nie powinna przekraczać 500°C, ponieważ mogą zachodzić niepożądane zmiany w składzie próbki ze względu na lotność niektórych składników mineralnych. Póbka ciemnieje i zwęgla się a otrzymany popiół rozpuszcza się w odpowiednim kwasie i bada składniki nieorganiczne.

W przypadkach trudniejszych, **stapia się** próbkę z sodą lub pirosiarczanem. Aby nie dopuścić do straty wydzielających się gazów, proces prowadzi się w odpowiedniej aparaturze, w powietrzu wzbogaconym w tlen lub w samym tlenie. Niekiedy dla ułatwienia spalania węgla dodaje się utleniacze: Na_2O_2 , KNO_3 i KOH , KMnO_4 . Aby zapobiegać ulatnianiu się niektórych składników, dodaje się specjalne dodatki, np. CaO , który wiąże lotne substancje w nielotne sole wapnia.

Mineralizacja niskotemperaturowa w plazmie tlenowej polega na kierowaniu na analizowaną próbkę strumienia bardzo czystego tlenu, wzbudzonego w polu elektrycznym o wysokiej częstotliwości (ponad 27 MHz). Tlen w takich warunkach ulega wzbudzeniu i powstaje tzw. plazma tlenowa o temperaturze 80 - 200°C. W takich warunkach następuje utlenienie (spalenie) próbki. Zamknięty układ i brak konieczności stosowania dodatkowych odczynników ogranicza możliwość zanieczyszczania próbki. Wadą jest stosunkowo długi czas przebiegu procesu od kilku do kilkunastu godzin.

Mineralizację w tlenie można przeprowadzić w zamkniętym hermetycznie naczyniu ciśnieniowym, tzw. bombie tlenowej. Próbkę w kwarcowej łódeczce umieszcza się w naczyniu napełnionym tlenem pod ciśnieniem 0,2 do 6,0 MPa i elektrycznie inicjuje się zapłon. Można spalić próbkę w atmosferze tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym w kolbie szklanej lub kwarcowej. powstałe gazowe produkty rozkładu są absorbowane w roztworze kwasu siarkowego (VI) lub nadtlenu wodoru (metoda Schonigera). Technikę tę wykorzystuje się do rozkładu materiału roślinnego.

Mineralizacja metodą mokrą

Proces mineralizacji mokrej stosuje się w przypadku próbek mniejszych, tj. nie przekraczających 5 g. Techniki rozkładu próbek na mokro są następujące:

- z zastosowaniem konwencjonalnego ogrzewania,
- z wykorzystaniem ultradźwięków,
- promieniami UV,
- z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego,
- w systemach ciśnieniowych.

Mineralizacja mokra polega na działaniu ciekłych utleniaczy, np. stężonego H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , stosowanych oddzielnie lub w mieszaninie. Pozwala uniknąć strat spowodowanych lotnością substancji, jest jednak dłuższy, niebezpieczny oraz mniej ekonomiczny. Kwas siarkowy zwęglą substancje organiczne, następnie małymi porcjami dodaje się kwas azotowy w celu utrzymania odpowiedniej temperatury. Czasami na końcu dodaje się też kwas nadchlorowy. Ogrzewanie ze stężonymi kwasami prowadzi się niekiedy przez kilka a nawet kilkanaście godzin, aż do uzyskania klarownego roztworu. Konieczne jest wykonanie równolegle ślepej próby.

Uwaga! Dodanie kwasu nadchlorowego może spowodować wybuchowy rozkład próbek.

Mineralizacja z wykorzystaniem **ultradźwięków** polega na umieszczeniu w łaźni ultradźwiękowej próbki w naczyniu reakcyjnym, zawierającym kwasy i ewentualne utleniacze.

Mineralizacja **promieniami UV** polega na naświetlaniu mineralizowanego roztworu w kwarcowym naczyniu reakcyjnym nisko-lub wysokociśnieniową lampą ultrafioletową.

Mineralizacja ciśnieniowa z wykorzystaniem energii mikrofalowej najczęściej łączy trzy techniki mineralizacji: mineralizacji z zastosowaniem kwasu(ów) i innych substancji mineralizujących, w układzie zamkniętym-ciśnieniowym w tzw. „bombie teflonowej” oraz z zastosowaniem energii mikrofalowej w postaci promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości ok. 2,5 tys. MHz, co powoduje wytworzenie ciepła wzmagającego reakcje chemiczne prowadzące do rozkładu próbek. Energia promieniowania mikrofalowego jest bezpośrednio absorbowana przez polarne cząsteczki (wodę, kwasy nieorganiczne, itd.) i stanowi w tych przypadkach znacznie szybsze i skuteczniejsze źródło energii niż klasyczne ogrzewanie. Wewnętrzne ogrzewanie pojedynczych cząsteczek próbki najczęściej powoduje ich rozpad, zwiększając tym sposobem powierzchnię kontaktu z reagentami i szybkość rozkładu.

Mineralizacja **ciśnieniowa** polega na rozkładzie próbki z kwasami mineralnymi w bombie teflonowej. Podwyższone ciśnienie w wyniku wydzielania gazów, umożliwia stosowanie wyższych temperatur niż temperatury wrzenia kwasów w układach otwartych, a zatem skraca czas reakcji.

Aby prawidłowo przeprowadzić próbki do roztworu, należy przestrzegać podstawowych zasad, tak, by nie stracić żadnego składnika w wyniku:

- wydzielania się w postaci gazowej,
- ulatniania się z parami rozpuszczalnika,
- wytrącania się w postaci zhydrolizowanego osadu.

ZATĘŻANIE I ODPAROWYWANIE ROZTWORÓW

Przed przystąpieniem do strącania osadów często zachodzi konieczność zmniejszenia objętości badanego roztworu i wówczas roztwór ogrzewa się w celu odparowania części wody w nim zawartej. Usuwa się też część kwasów użytych do rozpuszczenia próbek materiału. Można też pozbyć się z roztworu kwasów bardziej lotnych, poprzez wypieranie mniej lotnymi lub amoniakiu, stosując silne zasady. Podczas oznaczania krzemionki, aby wydzielić ją z roztworu, odparowuje się osad do sucha aż do „białych dymów” kwasu siarkowego lub nadchlorowego. Odparowywanie przeprowadza się w zlewkach, tyglach lub parownicach porcelanowych, platynowych. Naczynia z roztworem ogrzewa się na łaźni wodnej (najbezpieczniej), ale też w płomieniu palnika na płytce metalowej lub na elektrycznych płytkach grzewczych.

Odparowywanie przebiega najszybciej pod sprawnym wyciągiem. Ważne jest aby ogrzewanego roztworu nie doprowadzać do wrzenia, ponieważ można spowodować porywanie kropelek przez parę wodną, co powoduje straty ilościowe badanej substancji.

W analizie ilościowej korzysta się często z łaźni grzejnych do ogrzewania roztworów. Najczęściej w laboratoriach stosuje się łaźnie wodne, powietrzne (często stosowane do odparowywania kwasu fluorowodorowego w tyglach platynowych) i piaskowe (temp. 100 – 300°C) oraz elektryczne płyty grzejne z dokładną regulacją temperatury.

W analizie jakościowej ogrzewanie roztworów w probówkach przeprowadza się najczęściej w łaźni wodnej lub nad płomieniem.

WYTRĄCANIE I BADANIE OSADÓW

Strącanie osadów jest podstawową czynnością analityczną zarówno w metodach jakościowych jak i ilościowych. Reakcje przebiegające w roztworach prowadzą wówczas do tworzenia się związków trudno rozpuszczalnych, a praktycznie nierozpuszczalnych w środowisku wodnym. Stanowią one podstawę najwcześniejszych analitycznych metod rozdzielania, oddzielania, wykrywania i oznaczania pierwiastków.

Osady można wytrącać do pierwszego zmętnienia (jakościowo) aby zidentyfikować substancję, albo całkowicie, w celu rozdzielania w analizie ilościowej ale też jakościowej.

Badanie składu osadów - mieszaniny różnych soli

Reakcje chemiczne, których przeprowadzenie pozwala zidentyfikować określoną substancję bywają często mało selektywne. Zdarza się, że kilka kationów czy anionów reaguje z tym samym związkiem chemicznym (odczynnikiem grupowym) i nie pozwala to na ich rozpoznanie. Dlatego podstawową umiejętnością jest rozdzielenie mieszaniny na poszczególne składniki. Na grupowym strącaniu opiera się klasyczny schemat rozdzielania kationów, opisany w dalszych rozdziałach.

Najczęściej przeprowadza się ten proces przez wytrącanie kolejnych składników w postaci trudno rozpuszczalnych osadów. Wytrącanie z mieszaniny jonów prowadzi się prawie zawsze całkowicie (w analizie ilościowej), ponieważ pozostałe w roztworze jony mogą prowadzić do błędnych wniosków co do składu pozostałości. Na przykład w mieszaninie mogą znajdować się jony Ca(II) i Ni(II). Określenie, który z tych jonów jest w roztworze lub czy są obydwa, nie jest możliwe bez ich rozdzielania. Należy w tym przypadku, rozdzielić je przez wytrącanie jednego z nich. I tak dodanie odpowiedniego odczynnika, spowoduje wytrącenie trudno rozpuszczalnego osadu tylko jednego z tych jonów. Jeżeli oddzieli się osad to w roztworze pozostanie drugi jon.

Osad należy rozpuścić i przeprowadzić do roztworu, po czym wykonać próby, pozwalające zidentyfikować kationy w obydwu roztworach.

Wytrącanie ilościowe (całkowite) osadu jest też podstawą analizy wagowej. W analizie tej badany składnik wytrąca się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu, po czym oddziela się go przez sączenie, suszy i praży do stałej masy, a następnie oblicza się jego zawartość. Rozpuszczalność większości osadów wzrasta wraz z temperaturą, dlatego należy zwrócić uwagę czy osad można sączyć na gorąco czy tylko po ostudzeniu próbki. Zwykle rozpuszczalność osadów nieorganicznych zmniejsza się w obecności rozpuszczalników organicznych, mieszalnych z wodą. Zatem przy strącaniu np. siarczanu(VI) wapnia można wykorzystać tę informację i wprowadzić do roztworu wodnego alkohol etylowy co spowoduje prawie całkowite, ilościowe przeniesienie jonów wapnia i siarczanów do osadu.

Niski iloczyn rozpuszczalności warunkiem wytrącania substancji

Podstawowym warunkiem wytrącania substancji z roztworu w postaci osadu, jest mała wartość iloczynu rozpuszczalności związku wytrącanego (rozdział Roztwory wodne – stany równowagowe).

Wartość iloczynu rozpuszczalności pozwala na:

- Obliczenie rozpuszczalności związku.
- Ocenę rozpuszczalności substancji w określonej temperaturze:
 - im mniejsza wartość iloczynu rozpuszczalności tym osad jest trudniej rozpuszczalny,
 - im większa wartość iloczynu rozpuszczalności tym większa rozpuszczalność.

Na przykład z dwóch siarczanów – wapnia i baru, łatwiej rozpuszczalny jest siarczan wapnia, ponieważ ma większą wartość iloczynu rozpuszczalności ($I_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $I_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

- Określenie kiedy osad zacznie się strącać, dzieje się to dopiero po przekroczeniu wartości iloczynu rozpuszczalności (Tablica XI).
- Określenie kolejności wytrącania osadów - zależy od typu soli i wartości iloczynów rozpuszczalności. Łatwiej się wytrąca osad substancji trudniej rozpuszczalnej, czyli mającej mniejszą wartość iloczynu rozpuszczalności. Na przykład w roztworze mieszaniny jonów srebra, niklu i żelaza można przewidzieć kolejność strącania osadów soli siarczkowych, porównując wartości iloczynów rozpuszczalności powstających soli. Pierwszy wytrąci się Ag_2S , następnie NiS , a ostatni FeS .
- Optymalizację strącania: dodawanie do roztworu nasyconego związku, zawierającego wspólny jon z rozpuszczoną solą, powoduje zmniejszenie rozpuszczalności osadu (zwiększenie jego ilości). Dlatego podczas strącania stosuje się zawsze około 20% -owy nadmiar odczynnika strącającego.

Na przykład podczas strącania siarczanów, wprowadzenie dodatkowych jonów barowych do nasyconego roztworu BaSO_4 zwiększa ich stężenie w roztworze. Aby została zachowana stała wartość iloczynu rozpuszczalności, musi zmniejszyć się stężenie jonów siarczanowych, czyli rozpuszczalność siarczanu baru ulegnie zmniejszeniu.

- Usuwanie jednego z jonów, pozostających w równowadze z osadem, powoduje zwiększenie rozpuszczalności osadu. Na przykład z nasyconego roztworu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ są usuwane jony OH^- poprzez zakwaszanie roztworu, czyli obniża się ich stężenie w roztworze. Aby zachowana została stała wartość iloczynu rozpuszczalności musi wzrosnąć stężenie jonów magnezu a więc i rozpuszczalność osadu.

Tabela 6.3. Wartości iloczynów rozpuszczalności wybranych związków trudno rozpuszczalnych w wodzie, w temp. 18-25 °C

Wzór związ-	I_r		Wzór	I_r	
Halogenki	Wzór	Wartość	Wodorotlenki	Wzór	War-
AgCl	$[\text{Ag}] \cdot [\text{Cl}]$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}] \cdot [\text{OH}]^3$	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Hg_2Cl_2	$[\text{Hg}]^2 \cdot [\text{Cl}]^2$	$2 \cdot 10^{-18}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$[\text{Al}] \cdot [\text{OH}]^3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$
PbI_2	$[\text{Pb}] \cdot [\text{I}]^2$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$[\text{Fe}] \cdot [\text{OH}]^2$	$7,94 \cdot 10^{-16}$
PbCl_2	$[\text{Pb}] \cdot [\text{Cl}]^2$	$1 \cdot 10^{-4}$	Siarczki		
Węglany			Bi_2S_3	$[\text{Bi}]^2 \cdot [\text{S}]^3$	$1,5 \cdot 10^{-72}$
SrCO_3	$[\text{Sr}] \cdot [\text{CO}_3]$	$1,68 \cdot 10^{-9}$	Ag_2S	$[\text{Ag}]^2 \cdot [\text{S}]$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
CaCO_3	$[\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3]$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	Cu_2S	$[\text{Cu}]^2 \cdot [\text{S}]$	$2 \cdot 10^{-47}$
MgCO_3	$[\text{Mg}] \cdot [\text{CO}_3]$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	As_2S_3	$[\text{As}]^2 \cdot [\text{S}]^3$	$4 \cdot 10^{-29}$
Siarczany (VI)			FeS	$[\text{Fe}] \cdot [\text{S}]$	$3,7 \cdot 10^{-19}$
BaSO_4	$[\text{Ba}] \cdot [\text{SO}_4]$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$[\text{Pb}] \cdot [\text{S}]$	$3,4 \cdot 10^{-28}$
CaSO_4	$[\text{Ca}] \cdot [\text{SO}_4]$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	NiS	$[\text{Ni}] \cdot [\text{S}]$	$1,4 \cdot 10^{-24}$
Chromiany (VI)			ZnS	$[\text{Zn}] \cdot [\text{S}]$	$1,2 \cdot 10^{-23}$
PbCrO_4	$[\text{Pb}] \cdot [\text{CrO}_4]$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Inne		
BaCrO_4	$[\text{Ba}] \cdot [\text{CrO}_4]$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	MgNH_4PO_4	$[\text{Mg}] \cdot [\text{NH}_4\text{PO}_4]$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Ag_2CrO_4	$[\text{Ag}]^2 \cdot [\text{CrO}_4]$	$9 \cdot 10^{-12}$	CaC_2O_4	$[\text{Ca}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4]$	$1,8 \cdot 10^{-9}$

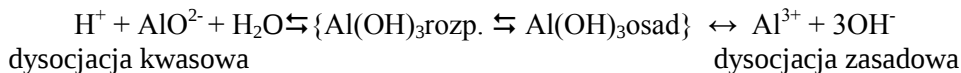
Wpływ pH na reakcje strącania osadów

Na rozpuszczalność takich osadów, jak wodorotlenki i sole słabych kwasów, np. węglany i siarczki, w istotny sposób wpływa stężenie jonów wodorowych.

Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenków $\text{Kt}(\text{OH})_n$ można przedstawić ogólnym wzorem:

$$I_r = [\text{Kt}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

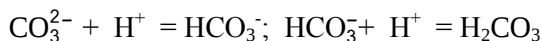
Dodane do roztworu jony wodorowe wiążą jony OH^- , powstaje bardzo słabo zdysocjowana cząsteczka wody ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$), przez co zwiększa się rozpuszczalność osadu. Nadmiar jonów OH^- , w stosunku do ilości teoretycznej, zmniejsza rozpuszczalność osadu na skutek efektu wspólnego jonu. W przypadku wodorotlenków amfoterycznych (np. wodorotlenków glinu, żelaza) zbyt duży nadmiar jonów OH^- powoduje rozpuszczenie osadu (powstają łatwo rozpuszczalne gliniany i żelaziany),



dlatego podczas wytrącania wodorotlenków amfoterycznych należy szczególnie przestrzegać zakresu pH podanego w przepisie analitycznym.

W przypadku trudno rozpuszczalnych soli słabych kwasów ($\text{Kt}^{n+}\text{An}^{n-}$) dodane do roztworu jony wodorowe będą wiązały anion soli An^{n-} w cząsteczkę słabo zdysocjowanego kwasu H_nAn , powodując usuwanie tych jonów z roztworu, w wyniku czego zwiększy się rozpuszczalność osadu.

Na przykład rozpuszczalność siarczków i węglanów rośnie w środowisku mocnych kwasów (węglany przechodzą w wodorowęglany), ponieważ zachodzi reakcja zgodnie z równaniami:



Można rozdzielić mieszaninę kationów tworzących trudno rozpuszczalne siarczki, wykorzystując różnice w wartościach iloczynów rozpuszczalności. Na przykład siarczek bizmutu(III) ($I_{\text{rBi}_2\text{S}_3} = 1,5 \cdot 10^{-72}$) można wytrącić w środowisku silnie kwasowym, nawet przy $\text{pH} = 1$, znacznie lepiej natomiast rozpuszczalny siarczek cynku ($I_{\text{rZnS}} = 1,2 \cdot 10^{-23}$) w tych warunkach się nie wytrąci. Wytrąca się go w środowisku amoniakalnym, przy $\text{pH} = 9$.

Tak jak pH wpływa na przebieg reakcji strącania soli słabych kwasów w roztworach wodnych, tak i przeciwnie, reakcje strącania mogą powodować zmianę odczynu roztworu (przesunięta równowaga dysocjacji słabego kwasu).

Reakcje maskowania

W analizie chemicznej często wykorzystuje się zjawisko tworzenia przez niektóre jony trwałych związków kompleksowych ale rozpuszczalnych w roztworze wodnym. Jeżeli w roztworze znajdują się dwa jony, przy czym jeden z nich tworzy trwały jon kompleksowy z dodawanym odczynnikiem, a drugi jon nie ma tej zdolności, to można je rozdzielić, stosując sposób maskowania. Po dodaniu odczynnika maskującego jeden ze składników roztworu utworzy jon kompleksowy i nie wytworzy osadu z odczynnikiem strącającym.

Z odczynnikiem strącającym przereaguje drugi jon i wytrąci się osad, który można odsączyć. Najczęściej stosowane odczynniki do maskowania jonów to: wersenian disodowy (EDTA), szczawiany, oraz jony: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosiarczanowy), CN^- (cyjankowy), F^- (fluorkowy) i inne.

Rodzaje osadów

Stan stały materiału może mieć postać krystaliczną lub bezpostaciową, również w analizie chemicznej wyróżnia się osady krystaliczne i bezpostaciowe (koloidalne). Osady te strącają się z odmiennych roztworów – krystaloidów lub zoli. Różnica pomiędzy koloidami (zólami) a krystaloidami (roztworami rzeczywistymi) polega na różnym rozdrobnieniu cząstek (stopniu dyspersji). Jeżeli wielkość cząstek fazy rozproszonej jest poniżej 1 nm (10^{-9} m), to wówczas mówimy o roztworach rzeczywistych (krystaloidy). Jeżeli wielkość cząstek jest rzędu $1 < d < 100$ nm to tworzą roztwory koloidalne (zole).

- **Osad krystaliczny** charakteryzuje się uporządkowaną budową sieci i tworzy podczas rozpuszczania roztwory rzeczywiste. Powstawanie drobnokrystalicznych lub grubokrystalicznych osadów zależy od rodzaju związku chemicznego i od sposobu wytrącania. Po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności tworzą się zarodki krystaliczne, które wzrastają do większych kryształów.

Warunki powstawania czystych i grubokrystalicznych osadów:

- wysoka temperatura,
- mały nadmiar strącających jonów,
- dobre mieszanie roztworu i powolne dodawanie odczynnika strącającego.

Do osadów drobnokrystalicznych zaliczany jest np. BaSO_4 (siarczan baru), a do grubokrystalicznych – MgNH_4PO_4 (fosforan amonowo – magnezowy).

- **Osad koloidalny** jest złożony z cząstek o nieuporządkowanej budowie sieciowej i podczas rozpuszczania tworzy roztwory koloidalne. Podczas tworzenia się osadu koloidalnego, cząsteczki trudno rozpuszczalnej substancji łączą się w większe cząstki - aglomeraty, o jednoimiennym ładunku powierzchniowym. Cząstki te, odpychając się wzajemnie, tworzą w rozpuszczalniku pseudo roztwór, tzw. **zól**. Jeżeli dodaje się do takiego układu elektrolit, ładunki cząstek zobojętniają się, sklejają (koagulują) i z zolu powstaje żel, czyli osad koloidalny, który należy oddzielić i przemyć. Ważne jest aby przemywania dokonać roztworem elektrolitu (np. rozcieńczonym kwasem), a nie czystą wodą, gdyż może wystąpić proces odwrotny (peptyzacji) i żel będzie przechodził w zól, a osad koloidalny przedostawałby się przez saczek do przesączu.

Koagulacja jest to proces, w wyniku którego tworzą się skupiska cząstek (w sposób dowolny, bez uporządkowanej struktury), prowadzący do wydzielenia się osadu koloidalnego lub żelu. Koagulacja może zachodzić w sposób odwracalny lub nieodwracalny.

Peptyzacja jest procesem niepożądanym podczas oznaczeń analitycznych, może zachodzić podczas przemywania osadu i powoduje straty w osadzie. Występuje wtedy tzw. przechodzenie osadu przez sączonek. Aby temu zapobiec należy przemywać osady roztworami elektrolitów.

Koloidalnym osadem typu serowatego jest AgCl , a galaretowatego $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Osady koloidalne dzieli się na ze względu na różne powinowactwo fazy rozproszonej do rozpuszczalników:

- **liofile** (filo – lubiący), inaczej emulsoidy - łatwo przyłączające cząsteczki rozpuszczalnika,
- **liofobowe** (fobia – niechęć), inaczej suspensoidy – nie przyłączające cząsteczek rozpuszczalnika.

W przypadku gdy rozpuszczalnikiem jest woda rozróżnia się:

- **koloidy hydrofilowe** (hydro - woda) - trudno koagulujące, trudne do sączenia i przemywania. Przykładem jest uwodniony kwas krzemowy – aby doprowadzić do postaci galaretowatej, trudnej do sączenia, należy prowadzić koagulację przy dużym stężeniu elektrolitu w roztworze.
- **koloidy hydrofobowe** - łatwo koagulujące, strącające się w postaci kłaczkowatego osadu. Osadem hydrofobowym jest siarczek arsenu (III) As_2S_3 – nawet mała ilość elektrolitu powoduje stracenie się łatwego do sączenia kłaczkowatego osadu.

Zasady wytrącania osadów

Dodawanie odczynnika strącającego, zawierającego jony wchodzące w skład osadu, jest klasyczną metodą strącania osadów.

W badaniach analitycznych wytrąca się osady:

- ilościowo, co oznacza, że powstały osad powinien być praktycznie nierozpuszczalny,
- o stałym i ściśle określonym składzie chemicznym,
- w postaci dogodnej do oddzielania od roztworu, tzn. struktura osadu powinna ułatwiać szybkie sączenie i łatwe przemywanie.

Osad, wytrącany na potrzeby analizy chemicznej, powinien spełniać w/w warunki, dlatego należy przestrzegać elementarnych zasad podczas jego strącania (tabela 6.4.).

Tabela 6.4. Zasady strącania osadów

L.p.	Krystalicznego	Koloidalnego
1.	Z roztworów rozcieńczonych - zwiększone stężenie powoduje zwiększenie szybkości tworzenia się kryształów i otrzymuje się osad drobnokrystaliczny	Ze stężonych roztworów, zapobiega to peptyzacji osadu, a następnie należy rozcieńczać zawiesinę, aby zmniejszyć adsorpcję zanieczyszczeń
2.	Poprzez powolne dodawanie rozcieńczonych roztworów odczynników strącających	W podwyższonej temperaturze, co ułatwia koagulację
3.	Z gorącego roztworu strącanego gorącym odczynnikiem. podwyższenie temperatury przyspiesza proces tworzenia się siatki krystalicznej, dzięki której powstaje bardzo ścisła postać osadu	W obecności elektrolitów
4.	Przy mieszaniu podczas strącania wytrącanie i wzrost kryształów zachodzą równomiernie.	Wytrącanie osadów przy ciągłym mieszaniu składników. Sączyć zaraz po opadnięciu osadu.

Uwagi dotyczące obu rodzajów osadu.

- Podczas strącania osadów należy unikać dotykania bagietką ścianek zlewki, gdyż powoduje to przyklejanie osadu do ścianek.
- Po wytrąceniu osadu należy zawsze sprawdzić, czy został on całkowicie strącony. Próbę taką przeprowadza się pobierając pipetą kroplę roztworu znad osadu lub odbierając parę pierwszych kropli przesącza na szkiełko zegarkowe i dodając kroplę odczynnika strącającego. W przypadku pojawienia się osadu należy do roztworu dodać kilka cm^3 strącającego odczynnika i ponownie sprawdzić, czy został on całkowicie strącony.
- Osady powinny być czyste i wolne od innych substancji obecnych w roztworze.

Wytrącanie osadów z roztworów jednorodnych

Aby otrzymać dobrej jakości osad w analizie chemicznej stosuje się wytrącanie z roztworów jednorodnych. Metoda ta polega na stosowaniu odczynników strącających, które nie zawierają jonów wchodzących w skład osadu. Jony te tworzą się stopniowo w roztworze, wskutek rozkładu odczynnika w podwyższonej temperaturze oraz w wyniku hydrolizy, a nawet tworzenia odczynnika wytrącającego w roztworze, rozłożonego o jednorodnym małym stężeniu. Powoduje to powstawanie zarodków krystalizacji o stężeniach mniejszych niż w metodzie standardowej, w rezultacie tworzy się osad grubokrystaliczny.

Takie zasady wytrącania osadów dotyczą metod analizy, w których wydzielony osad jest badany ilościowo lub stanowi jeden z etapów rozdzielania mieszaniny kationów na grupy analityczne albo pojedyncze składniki.

Przykładem strącania osadu siarczków w roztworze jednorodnym jest wytrącanie siarczków **tioacetamidem (AKT)**. Związek ten w roztworze wodnym ulega hydrolizie wydzielając siarkowodor.

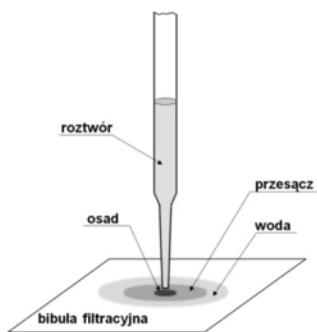
Inne odczynniki, które w odpowiednich reakcjach dostarczają jonów strącających to siarczan dwumetylu $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, w przypadku strącania siarczanów, lub urotropina $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ podczas strącania wodorotlenków. Osady wytrącone w ten sposób są krystaliczne i w niewielkim stopniu zanieczyszczone.

Reakcje otrzymywania osadu, w półmikroanalizie jakościowej

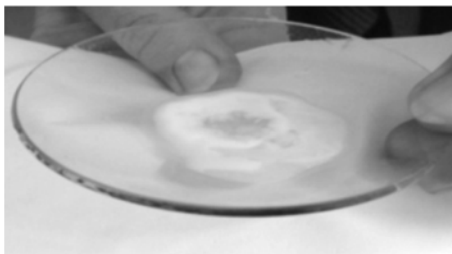
W przypadku otrzymywania osadu w celu tylko identyfikacji składnika w roztworze wystarczy, że osad się pojawi, nie jest ważna jego postać. Reakcje otrzymywania osadu, w takich przypadkach, prowadzi się metodą kroplową. Na szkiełko zegarkowe lub do małej probówki daje się kilka kropeł badanej substancji i po kropli odpowiednich odczynników. Niekiedy znaczenie ma odczyn roztworu, wtedy w przepisie analitycznym jest podany odczynnik, którego dodanie zmienia w sposób pożądaný pH roztworu.

W przypadku powstawania osadów barwnych wskazane jest prowadzenie reakcji na bibule filtracyjnej (rys.6.4.).

Bibula silnie adsorbuje substancje rozpuszczone, ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą, wskutek czego wzrasta stężenie substancji reagujących oraz wzrasta czułość i szybkość reakcji. Dodatkową zaletą jest możliwość rozdzielania na bibule jonów w wyniku różnej szybkości ich przemieszczania się w naczyniach kapilarnych bibuły.



Rys.6.4. Analiza jakościowa na bibule



Fot. 6.2. Reakcje mikrokryształiczne na szkiełku zegarkowym

Reakcje na bibule przeprowadza się używając kapilar lub pipetek z kapilarą do pobierania próbek i odczynników. Na środek powstałej plamki substancji badanej nanosi się w podobny sposób kroplę odpowiedniego odczynnika przy

użyciu innej, czystej kapilary. Niektóre reakcje tworzenia osadów krystalicznych można obserwować pod mikroskopem.

Reakcje mikrokrystaliczne przeprowadza się na szkiełku zegarkowym, wprowadzając na jego powierzchnię kroplę substancji badanej i obok niej kroplę odczynnika (fot.6.2.). Obie krople łączy się cienką bagietką w taki sposób, aby nie mieszać roztworów. W miejscu zetknięcia roztworów, po pewnym czasie, zaczyna się proces tworzenia kryształów. Przy wykonywaniu badań mikroskopowych ważne jest ściśle przestrzeganie przepisu analitycznego.

ODDZIELANIE OSADU OD ROZTWORU

Strącony osad odsącza się i przemywa w celu oddzielenia go od roztworu pierwotnego.

Odwirowanie osadu

W półmikroanalizie jakościowej stosuje się laboratoryjne wirówki ręczne lub elektryczne, czasami też w analizie ilościowej w przypadku koloidalnych osadów trudnosączalnych. Konstrukcja wirówek jest różna, przeważnie znajduje się w niej kilka stanowisk (gilz) na próbówki. Należy pamiętać o równomiernym obciążeniu aparatu, przeciwległe stanowiska muszą być jednakowo wypełnione.

Obciążenie wyrównuje się wkładając próbówkę napełnioną taką objętością wody, aby równoważyła ciężar przeciwległej próbówki z zawiesiną. Do tarowania probówek są stosowane specjalne wagi. Czas wirowania nie powinien przekraczać kilku minut. Jeżeli w tym czasie osad wyraźnie się nie oddzieli, to należy spowodować jego koagulację przez ogrzanie lub dodanie paru kropel obojętnego elektrolitu i powtórzyć wirowanie.

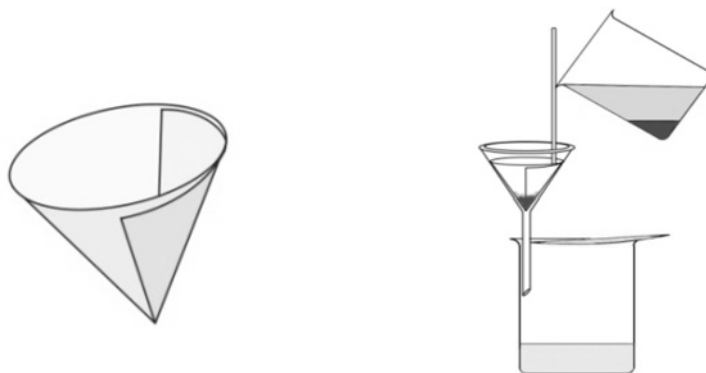
Sączenie na bibule

W analizie ilościowej osady, które przed ważeniem wystarczy wysuszyć, odsącza się w szklanych tyglach z porowatym dnem, natomiast przeznaczone do prażenia sączy się na filtrach bibułowych. Jeśli rozpuszczalność osadu nie zwiększa się wyraźnie w wyższej temperaturze to szybciej sączy się roztwory gorące, o mniejszej lepkości. Bardzo ważnym elementem procesu sączenia jest dobór właściwego sączka i przygotowanie go do sączenia. Jakość użytego filtra zależy od charakteru osadu.

Prawidłowe przygotowanie sączka przyspiesza sączenie.

Wybrany krążek bibuły filtracyjnej składa się na pół, następnie jeszcze raz na pół. Zgrubienie złożenia bibuły można usunąć przez oderwanie rogu sączka lub przez naderwanie jednej warstwy rogu i umieszczenie jej po przeciwnej stronie. Rozłożony sączek umieszcza się w lejku, tak aby górną częścią dokładnie przylegał do niego.

Powyżej krawędzi sącza wlewa się wodę destylowaną, unosi sącze lekko do góry, tak aby woda wypełniła szyjkę lejka. Następnie sącze w lejku opuszcza się aby spłynęła woda, a w szyjce lejka pozostał trwały słup cieczy (Rys. 6.5.).



Rys. 6.5. Sposób składania sącza oraz sączenia

Procedura sączenia osadu

Przed przystąpieniem do sączenia osad powinien opaść na dno zlewki. Należy dobrać odpowiedni rozmiar lejka. Zawieszinę roztworu z osadem nalewa się na sącze po bagietce. Na sączku osad powinien zajmować od 1/3 – 1/2 jego objętości.

Zestaw do sączenia:

- Sączki filtracyjne o dobranej porowatości, jeżeli w analizie wykorzystywany będzie tylko przesącz, to stosuje się sącze karbowany. W przypadku osadów gruboziarnistych używa się bibuły grubokrystalicznej.
- Im drobniejszy osad tym bibuła powinna być bardziej gęsta.
- Zlewki lub kolbki - wielkość powinna być dobrana do objętości przesączu i cieczy przemywającej.
- Statyw z kółkiem na lejek.
- Lejek - nóżka lejka powinna dotykać ścianki zlewki, a nie dotykać przesączu, odległość krawędzi sącza od lejka powinna wynosić 5 – 10 mm.
- Bagietki.

Przemywanie osadu

W badaniach analitycznych osad po oddzieleniu od roztworu musi być zawsze przemyty w celu usunięcia zanieczyszczających go jonów.

Podczas wielu analiz, w tym też soli budowlanych, glinokrzemianów czy cementu, wytrąca się z przygotowanego roztworu kolejno składniki w postaci osadów (np. SiO_2aq , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ itp.).

Kilkakrotne zakwaszanie i alkalizowanie roztworu prowadzi do wprowadzenia znacznych ilości jonów chlorkowych czy amonowych. Wówczas należałoby stosować większe objętości roztworów, co nie jest korzystne. Zawsze trzeba sprawdzić jakość przemycia.

Roztwory przemylające

- Dla osadów krystalicznych: roztwór elektrolitu o wspólnym jonie z osadem. Roztwór ten nie może reagować ze składnikami roztworu macierzystego.
- Dla osadów koloidalnych: rozcieńczone roztwory elektrolitów (sole amonowe, lotne kwasy).

Przemylanie na sączku

- Osad przemylają się cieczą przemylającą najczęściej bezpośrednio na sączku.
- Roztwór przemylający kieruje się za pomocą tryskawki najpierw na wolną od osadu część sączka, stopniowo dochodząc do osadu.
 - Cieczy przemylającej nie powinno być więcej niż 3/4 pojemności sączka.
 - Po całkowitym spłynięciu cieczy, sączek ponownie napełnia się cieczą w ten sposób, aby kierować osad w dół sączka.
 - Po wypełnieniu cieczą połowy pojemności sączka przestaje się dolewać ciecz i czeka, aż całkowicie spłynie ona do przesączu.
 - Po całkowitym spłynięciu cieczy, sączek ponownie napełnia się cieczą w ten sposób, aby kierować osad w dół sączka.
 - Po wypełnieniu cieczą połowy pojemności sączka przestaje się dolewać ciecz i czeka, aż całkowicie spłynie ona do przesączu.
 - Głównie osady krystaliczne lub w postaci gęstego żelu.

Przemylanie przez dekantację

Przemylanie **przez dekantację** polega na dodaniu do osadu w zlewce cieczy przemylającej i zlania zdekantowanej (odstanej) cieczy przez sączek.

Należy tę czynność wykonać następująco:

- znad osadu przez sączek przelać do innego naczynia roztwór macierzysty,
- do osadu dodać około 20-50 cm³ cieczy przemylającej,
- zawieszinę dokładnie wymieszać bagietką,
- całość pozostawić do opadnięcia osadu,
- klarowną ciecz zlać znad osadu przez sączek - powtórzyć kilka razy,
- osad przenieść na sączek i zakończyć na nim przemylanie,
- do przemylania osadów, dla których przemylanie na sączku nie jest skuteczne np. osady koloidalne.

Przemywanie osadu odwirowanego

W przypadku osadu odwirowanego przemywanie osadu prowadzi się w próbówce po odlaniu cieczy z nad osadu. Dodaje się do próbówki odpowiednią ilość roztworu przemywającego, miesza bagietką i ponownie odwirowuje, czynność tę powtarza się aż do usunięcia odmywanych jonów.

W każdym przypadku aby sprawdzić czystość osadu po przemyciu, pobiera się niewielką ilość przesączu i przeprowadza reakcję charakterystyczną na obecność jonów odmywanych.

SUSZENIE I PRAŻENIE OSADU

Suszenie osadów w analizie jakościowej jest rzadko przeprowadzane, podobnie jak prażenie. Są stosowane ogólnie znane sposoby suszenia: na powietrzu (naturalne), w suszarce elektrycznej, w eksykatorze. Po wysuszeniu osadu należy spalić sączek w płomieniu palnika lub w piecu elektrycznym, przy dostępie powietrza. Sączek ciemnieje i zwęglą się (Fot. 6.3.). Należy ogrzewać ostrożnie, aby nie dopuścić do zapalenia się gazowych produktów rozkładu bibuły oraz skoksowania węgla.



Fot.6.3. Spalanie sączków z osadem siarczanów w piecu elektrycznym

Suszenie i prażenie osadów, głównie w analizie ilościowej, można przeprowadzać przy użyciu palników gazowych lub w piecach elektrycznych, używając odpowiedniego tygla lub parowniczkę. Osad praży się do uzyskania stałej masy. Nie można prażyć tygla bez przykrywkę, ze względu na równomierny rozkład temperatury w tyglu. Po wyprażeniu, tygiel (przykryty i przenoszony metalowymi szczypcami) wstawia się do eksykatora w celu uzyskania temperatury otoczenia bez możliwości absorpcji wilgoci z powietrza. Waży się osad w tyglu bez przykrycia. Prażeniu poddaje się też sole amonowe i związki organiczne. Ogrzewanie w zbyt wysokiej temperaturze może spowodować wypryskiwanie i niepożądane przemiany suchej masy.

7. METODY ANALIZY JAKOŚCIOWEJ

Chemiczną analizę jakościową można wykonywać na dwa sposoby:

- **suchy**, tj. używając palnika, drucika platynowego, węgla czy sporządzając perły boraksowe i fosforanowe,
- **mokry**, to znaczy w roztworach.

Podczas wykonywania analiz metodą suchą zachodzą reakcje między substancjami w wysokich temperaturach. Należą do nich:

- Stapianie – substancję stałą ogrzewa się z topnikiem aż do ich wzajemnego stopienia. Zachodzące w stopionej masie charakterystyczne reakcje pozwalają stwierdzić obecność określonego pierwiastka;
- Zabarwianie płomienia palnika – lotne sole metali wprowadzone do nieświecącej części płomienia palnika zabarwiają go w sposób charakterystyczny dla określonego pierwiastka, np.: sole sodu na żółto, potasu – na fioletowo, baru – na zielono, strontu – na karminowo.
- Otrzymywanie zabarwionych tzw. pereł boraksowych ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – dziesięciowodnego czteroboranu sodu) lub fosforanowych ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – czterowodnego wodorofosforanu (V) amonu i sodu) – stapiane na druciku platynowym związki niektórych metali z wyżej wymienionymi substancjami, po oziębieniu, tworzą szklistą masę, tzw. perłę o charakterystycznym zabarwieniu, np.: związki chromu – szmaragdową, kobaltu – niebieską.

Największe praktyczne znaczenie ma **badanie substancji w roztworach**. Badaną substancję przeprowadza się do roztworu, w postaci jonową, i działa na nią roztworem drugiej substancji zwanej odczynnikiem chemicznym. Od skrupulatności i sumienności pracy w laboratorium zależy bezpieczeństwo i pożytek z wykonywania tego rodzaju doświadczeń. Poważne zainteresowanie pracą, podbudowane podstawami teoretycznymi z chemii nieorganicznej i ogólnej przyniesie oczekiwane wyniki.

7.1. KLASYCZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA ZWIĄZKÓW JONOWYCH

Jakościowa analiza związków nieorganicznych to przede wszystkim analiza jonów występujących w roztworze wodnym. Do roztworu dodaje się różne odczynniki i obserwuje zmiany jakie zachodzą: koloru roztworu, wytrącanie osadów, oraz inne charakterystyczne reakcje, które świadczą o obecności pewnych jonów oraz grup jonów. W skład klasycznej analizy jakościowej wchodzi też barwienie płomienia palnika. Niektóre jony barwią płomień na różne i zwykle łatwo rozróżnialne kolory.

Ze względu na właściwości chemiczne jony zostały pogrupowane. Podziały na grupy nieznacznie różnią się u różnych autorów. Podczas analizy zwykle na początku określa się występowanie w roztworze jonów danej grupy, a dopiero po stwierdzeniu że występują, przystępuje się do testów na obecność poszczególnych jonów. Ponieważ grupy są wydzielone na podstawie zachodzących reakcji danych jonów z odpowiednim odczynnikiem tzw. **grupowym**, większość rzadziej występujących jonów można z łatwością przyporządkować do jednej z istniejących grup po przeprowadzeniu zaledwie kilku reakcji.

Reakcją charakterystyczną nazywa się przemianę chemiczną, jeżeli dodany odczynnik, w wyniku reakcji z badanym jonem, tworzy nowy związek o charakterystycznych właściwościach i o znanym składzie. Przykładowo dla wykrycia jonów Pb^{2+} , zawartych w $Pb(NO_3)_2$, do roztworu tej soli dodaje się roztwór jodku potasu. W przypadku obecności jonów Pb^{2+} wytrąci się żółty osad jodku ołowiu PbI_2 o określonych właściwościach. Odczynnikiem chemicznym jest w tej reakcji jodek potasu KI. Reakcje charakterystyczne zapisuje się w postaci jonowej:



W wyniku jakościowej analizy chemicznej można określić skład badanej substancji w postaci roztworu. Analiza **polega na oddzielnym wykrywaniu anionów i kationów**.

Z reguły wyniki analizy wykazują jakie jony (aniony i kationy) znajdują się w badanej próbce, bez wyjaśnienia powiązań między nimi, czyli bez podawania charakteru substancji tworzących badany materiał.

W przypadku identyfikacji substancji, składającej się z jednego rodzaju związku, należy zdefiniować wynik analizy z podaniem wzoru związku, otrzymanego do analizy.

Analizę chemiczną można przeprowadzić systematycznie lub selektywnie.

Analiza systematyczna polega na kolejnym dodawaniu odczynników grupowych, oddzielaniu powstałych osadów lub w przypadku ich braku stwierdzaniu nieobecności poszczególnych grup jonów. Jon jest identyfikowany, po oddzieleniu wszystkich innych jonów przeszkadzających.

Analiza selektywna polega na wykrywaniu poszczególnych jonów z oddzielnych próbek badanego roztworu w dowolnej kolejności za pomocą reakcji charakterystycznych, powszechnie określanych jako „ślepe” próby.

Najważniejsze jonowe składniki materiałów budowlanych, powszechnie występujące także w środowisku ich użytkowania, to kationy:

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} oraz aniony: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , S^{2-} , SiO_3^{2-} .

Analiza chemiczna jakościowa dzieli się na:

- analizę kationów,
- analizę anionów.

7.1.1. Identyfikacja kationów

Analizę jakościową kationów można przeprowadzić systematycznie lub selektywnie.

Analiza systematyczna

Podstawą systematycznej analizy kationów jest podział na grupy. **Kationy** zostały podzielone na **pięć grup analitycznych**. Podstawą takiego podziału jest powstawanie osadów chlorków, siarczków i węglanów w reakcjach z odczynnikami grupowymi.

Zastosowanie odpowiedniego odczynnika grupowego pozwala wykazać obecność jonów z określonej grupy, lub w przypadku próby negatywnej uznać nieobecność jonów danej grupy analitycznej w badanej próbce.

Tabela 7.1. Grupy analityczne kationów wg systematyki C.R. Freseniusa

Nr grupy	Kationy	Odczynnik grupowy	Osad	Rozpuszczalność
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Rozcieńczony kwas solny HCl	Chlorki	Nierozpuszczalne w rozcieńczonym HCl
II	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}	Siarkowodór $\text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{AKT})$	Siarczki	Nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach
III	Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}	Siarczek amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Siarczki Wodorotlenki	Rozpuszczalne w kwasach
IV	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ,	Węglan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Węglany	Rozpuszczalne w kwasach
V	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+	Nie mają odczynnika grupowego	Większość ich soli jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Pozostają w roztworze po oddzieleniu kationów innych grup.	

Odczynniki grupowe reagują z poszczególnymi jonami głównie w kierunku wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów i służą do oddzielenia jonów poszczególnych grup analitycznych od siebie.

Kolejność oddzielania kationów za pomocą odczynników grupowych, powinna przebiegać według systematycznej analizy, poczynając od grupy I.

Na przykład jeżeli w badanej próbce są obecne jony: Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , K^+ , to nie można zastosować $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ do oddzielenia jonów wapnia, jeżeli poprzednio nie zostały wytrącone kationy srebra, ołowiu(II) i kadmu, gdyż odczynnik ten tworzy z nimi osady. W pierwszej kolejności należy wytrącić srebro i ołów(II) w postaci chlorku, następnie kadm w postaci siarczku, a dopiero potem zastosować węglan amonu w celu wyodrębnienia wapnia.

• KATIONY I GRUPY

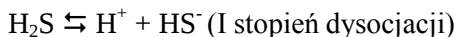
Kwas solny wytrąca osady chlorków kationów I grupy, Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , które są trudno rozpuszczalne w wodzie i generalnie mają barwę białą. W przypadku AgCl osad ciemnieje wskutek rozkładu i powstawania wolnego srebra, a chlorek ołowiu(II) rozpuszcza się częściowo w wodzie, dlatego jest umieszczony zarówno w I jak i w II analitycznej grupie kationów. Prawie wszystkie inne chlorki są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

• KATIONY II I III GRUPY

Odczynnikami grupowymi jest siarkowodor i jego sole. Stosowanie siarkowodoru w postaci gazowej jest trudne ze względów technicznych i prowadzi do otrzymywania osadów trudnych do sączenia i przemywania (osady szlamowate). Poza tym siarkowodor wykazuje szkodliwe działanie na organizm ludzki. Odczynnik ten zastąpiono związkiem organicznym – amidem kwasu tiooctowego (AKT). Związek ten jest trwały i dobrze rozpuszcza się w wodzie (1:10). Natomiast ogrzany, dostarcza jony siarczkowe w wyniku hydrolizy zachodzącej w środowisku kwasowym lub obojętnym:



Siarczki II grupy są trudniej rozpuszczalne, dlatego mogą być wytrącane w środowisku słabo kwaśnym. Jony wodorowe zmniejszają stopień dysocjacji kwasu siarkowodorowego:

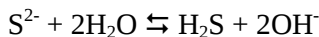


Stężenie jonów S^{2-} w roztworze kwaśnym jest za małe, lecz wystarczające do wytrącenia siarczków II grupy (patrz tablica XI - Iloczyny rozpuszczalności).

Kationy III grupy pozostają w roztworze, albowiem w tych warunkach stężenie jonów siarczkowych jest za małe i ich iloczyny rozpuszczalności nie zostają przekroczone.

Jako odczynnik grupowy w III grupie kationów, stosuje się rozpuszczalne sole siarczkowe. W roztworze wodnym siarczek amonu ulega hydrolizie zgodnie z równaniem reakcji:



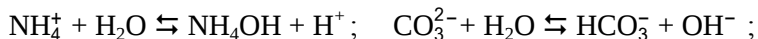


Kationy III grupy wytrącają się więc w roztworach zasadowych, w postaci siarczków i wodorotlenków; w roztworze występują obok siebie jony S^{2-} , HS^- , OH^- , co powoduje, że kationy Al^{3+} i Cr^{3+} wytrącają się w postaci wodorotlenków (porównaj iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków i siarczków tych kationów), pozostałe kationy tworzą siarczki. W skład odczynnika grupowego wchodzi dodatkowo chlorek amonu i roztwór amoniaku. Chlorek amonu zapobiega wytrącaniu się wodorotlenku magnezu oraz wpływa dodatnio na strukturę osadu. Roztwór amoniaku zapobiega rozpuszczaniu się powstałych wodorotlenków i siarczków oraz cofa hydrolizę siarczku amonu. Tak więc kationy III grupy wytrąca się dodając roztwór amoniaku, roztwór lub stały chlorek amonu, siarczek amonu lub AKT, a następnie ogrzewa na łaźni wodnej.

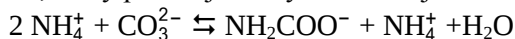
• KATIONY IV GRUPY

Tworzą nierozpuszczalne w wodzie białe węglany. Odczynnikiem grupowym jest węglan amonu w środowisku buforu amonowego ($\text{pH} = 10$). Ponieważ węglany kationów grup I, II i III są również nierozpuszczalne, dlatego należy je wcześniej skrupulatnie oddzielić.

Dodatek roztworu amoniaku cofa hydrolizę odczynnika grupowego, który jako sól słabej zasady i słabego kwasu hydrolizuje według równania:



W układach równowagowych węglanu amonu występuje też karbaminian amonu $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, który powstaje w wyniku reakcji:



Przejście karbaminianu w węglan zachodzi podczas ogrzewania roztworu, dlatego wytrącanie węglanów IV grupy prowadzi się na gorąco (70°C). Chlorek amonu nie dopuszcza do wytrącenia wodorotlenku magnezu.

Bardziej specyficzną reakcją jest strącanie siarczanów kationów IV grupy, ale zaraz po strąceniu kationów I grupy. Siarczany baru i strontu są bardzo słabo rozpuszczalne, a siarczan wapnia też słabo choć o rząd wielkości lepiej niż dwa pozostałe. Niektórzy autorzy preferują tę metodę, gdyż jej przewagą jest dobra rozpuszczalność siarczanów kationów grup II i III, które przechodzą w całości do roztworu. Wciąż jednak przeszkadzają kationy grupy I, w szczególności Pb^{2+} .

• KATIONY V GRUPY

Kationy tej grupy nie tworzą prawie żadnych trudno rozpuszczalnych związków, dlatego grupa ta nie ma żadnego odczynnika grupowego. Wykrywa się je za pomocą reakcji charakterystycznych.

Systematyczna pełna analiza pięciu grup kationów znajduje się w wielu tematycznych podręcznikach, natomiast dla wybranych kationów w zadaniu doświadczalnym nr 7.2.

Próby selektywne

Przed wykonaniem analizy systematycznej, czyli strącaniem osadów z wykorzystaniem odczynników grupowych, warto wcześniej wykonać test, tzw. „ślepa” próbę, która umożliwia identyfikację jonów, odczynnikami charakterystycznymi. W poniższej tabeli podano schemat takich prób.

Tabela 7.2. Wyniki badań z wybranych prób selektywnych

Wykrywany jon	Odczynnik	Obserwacje	Reakcje
Ag^+	HCl	Biały serowaty osad rozpuszczalny w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} \downarrow + 2 (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
Cu^{2+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	szafirowe zabarwienie roztworu	$\text{Cu}^{2+} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KSCN}$	Czerwono krwiste zabarwienie	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$
CO_3^{2-}	kwask siarkowy	intensywne wydzielanie pęcherzyków gazu	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Na^+	drucik platynowy zwilżony HCl	próba w płomieniu palnika – lotne sole NaCl barwią płomień na kolor żółty	

7.1.1.1. Wykrywanie kationów na podstawie barwienia płomienia

Lotne sole niektórych kationów mają zdolność barwienia płomienia, a intensywność zabarwienia zależy od ich lotności. Właściwość tę można wykorzystać do wstępnej identyfikacji kationów.

Najbardziej lotne są chlorki, dlatego pręcik platynowy, na którym przeprowadza się badanie, zanurza się do kwasu solnego, a następnie do badanej próbki. Niekiedy w mieszaninie występują dwa lub więcej kationów barwiących płomień i wówczas barwy wzajemnie się maskują. Barwę intensywnie żółtą, pochodzącą od soli sodowych można zamaskować, używając niebieskiego filtra. Płomień obserwuje się przez szkło kobaltowe przepuszczające promienie niebieskie i czerwone, i można wówczas zaobserwować barwę, charakterystyczną np. dla soli potasu. W tabeli 7.3. podane są barwy płomienia w wyniku wprowadzenia do niego wybranych soli metali.

Tabela 7.3. Zabarwienie płomienia, w zależności od obecnych kationów

Sole	Zabarwienie obserwowane bezpośrednio	Zabarwienie obserwowane przez szkło kobaltowe
Na	żółte	brak
Li	karminowe	bez zmiany
K	różowofioletowe	czerwone
Ca	ceglastoczerwone	jasnozielone
Sr	szkarłatne	czerwone
Ba	żółtozielone	zielone
Cu	zielone	bez zmian

Reakcje z odczynnikami organicznymi

W analizie kationów oprócz nieorganicznych odczynników grupowych i charakterystycznych, wykorzystuje się też odczynniki organiczne. Niektóre z nich są specyficzne, niektóre tylko selektywne, ale pomagają w identyfikacji wielu kationów. Czułość większości reakcji z odczynnikami organicznymi jest bardzo duża. Zwiększa się jeszcze przez zastosowanie odpowiedniej techniki.

Tabela 7.4. Przykłady zastosowania wybranych odczynników organicznych

l.p.	Odczynnik organiczny	Kation	Efekt zaobserwowany O – osad, Z – zabarwienie
1	alizaryna	Al^{3+}	ceglastoczerwony O
2	aluminion	Al^{3+}	galaretowaty, czerwony O
3	dimetylogliksyn	Fe^{2+}	ciemnoczerwone Z
4	difenylokarbazyd	Hg^{2+} , Hg_2^{2+} Cu^{2+}	niebieskofioletowe Z czerwone Z
5	ditizon	Ag^+ Hg^{2+} , Hg_2^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+} Cu^{2+} Bi^{3+}	żółte lub fioletowe Z żółtopomarańczowe Z ceglastoczerwone Z purpurowoczerwone Z fioletowe lub czerwono-brunatne Z pomarańczowo-żółte Z
6	kupron	Cu^{2+}	zielony O
7	8-hydroksychinolina	Mg^{2+}	zielonożółty O
8	magnezon	Mg^{2+}	niebieski O ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ z zaadsorbowanym barwnikiem)
9	żółcień tytanowa	Mg^{2+}	czerwony O ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ z zaadsorbowanym barwnikiem)

Reakcje kationów z odczynnikami organicznymi polegają przeważnie na tworzeniu skomplikowanych związków zespolonych o charakterystycznym zabarwieniu. Reakcje, w których powstaje barwny osad prowadzi się zazwyczaj metodą kroplową na bibule (patrz Rozdział 6.). Reakcje, w wyniku których tworzy się barwny roztwór jonu kompleksowego przeprowadza się z użyciem nierozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika organicznego, w którym ekstrahuje się barwny kompleks, zwiększając tym samym stężenie.

7.1.2. Identyfikacja anionów

Aniony mogą być proste F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} lub złożone, jak SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} czy $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Znanych jest wiele tysięcy anionów o bardzo różnorodnym składzie i właściwościach i to jest główną przyczyną, dla której wykrycie obecności poszczególnych anionów w mieszaninie jest znacznie trudniejsze niż kationów i wymaga dużego doświadczenia analitycznego. Dokonuje się jej zazwyczaj po analizie kationów. Zebrane informacje dotyczące np. rozpuszczalności próbki, barwy osadów i roztworu, rodzaju gazów wydzielających się podczas rozpuszczania w kwasach lub prażenia itp. pozwalają przewidywać lub wykluczać obecność anionów w próbce, co ułatwia dalszy przebieg analizy.

Wg systematyki Bunsena i późniejszych, aniony zostały podzielone na 7 grup analitycznych, biorąc pod uwagę reakcje z Ag^+ i Ba^{2+} i rozpuszczalność powstałych soli srebrowych i barowych. Testy charakterystyczne na poszczególne aniony to głównie zakwaszanie roztworu oraz odbarwianie jonów nadmanganianowych MnO_4^- .

Tabela 7.5. Grupy analityczne anionów wg systematyki R. Bunsena

Nr gr.	Aniony	Reakcje z Ag^+	Reakcje z Ba^{2+}
I	Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, ClO^-	białe osady	nie tworzą osadu
II	S^{2-} , NO_2^- , CH_3COO^-	tworzą osady	nie tworzą osadów
III	SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, BO_2^- , BO_3^{3-} , $C_4H_4O_6^{2-}$	tworzą białe osady	tworzą białe osady
IV	PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$	tworzą barwne osady	tworzą białe osady z wyjątkiem CrO_4^{2-} , który daje osad żółty
V	NO_3^- , MnO_4^- , ClO_3^- , ClO_4^-	nie tworzą osadów	nie tworzą osadów
VI	SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-}	nie tworzą osadów	tworzą osady
VII	SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Si_2O_5^{2-}$	tworzą żółte osady	tworzą białe osady

7.2. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - ANALIZA JAKOŚCIOWA KATIONÓW I ANIONÓW

Cel ćwiczenia: Poznanie zasad prowadzenia systematycznej analizy jakościowej na przykładzie wybranych ale ważnych z punktu widzenia chemii budowlanej kationów i anionów.

Ze względu na ograniczenia czasowe na zajęciach dydaktycznych, przedmiotem badań w ramach zadania nr 1 będą tylko wybrane jony (zaznaczone w tabeli) i z przyczyn praktycznych mieszanina kationów i anionów w postaci roztworów wodnych w dwóch oddzielnych probówkach. W jednej studenci identyfikują tylko kationy, natomiast w drugiej tylko aniony.

ANALIZA KATIONÓW

Tabela 7.6 Informacje dotyczące wytrącania osadów przy zastosowaniu odczynników grupowych (wg J. Minczewski, Z. Marczenko). Zaznaczone kationy w tabeli będą identyfikowane na ćwiczeniach laboratoryjnych

Nr grupy	Kationy	Odczynnik grupowy	Osad nierozpuszczalny w wodzie	Rozpuszczalność osadu w kwasach
I	Ag ⁺ Pb ²⁺ Hg ₂ ²⁺	HCl o stęż. 2 mol/dm ³	AgCl, - biały PbCl ₂ - biały Hg ₂ Cl ₂ - biały	chlorki nierozpuszczalne w rozcieńczonym HCl
II	Hg ²⁺ Pb ²⁺ Cu ²⁺ Bi ³⁺ Cd ²⁺ Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	H ₂ S lub AKT w HCl (pH ok. 0,5)	HgS - czarny PbS - czarny CuS - czarny Bi ₂ S ₃ - brunatny CdS - żółty SnS - brunatny SnS ₂ - brunatny	siarczki nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach
III	Ni ²⁺ Co ²⁺ Mn ²⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺ Zn ²⁺ Al ³⁺ Cr ³⁺	(NH ₄) ₂ S lub AKT wobec NH ₃ ·H ₂ O i NH ₄ Cl (pH ok. 9)	NiS - czarny CoS - czarny MnS - cielisty FeS - czarny Fe ₂ S ₃ - czarny ZnS - biały Al(OH) ₃ - biały Cr(OH) ₃ - zielony	siarczki rozpuszczalne w kwasach oprócz niklu i kobaltu wodorotlenki rozp. w kwasach
IV	Ca ²⁺ Ba ²⁺ Sr ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₃ ·H ₂ O i NH ₄ Cl (lub H ₂ SO ₄)	CaCO ₃ - biały BaCO ₃ - biały SrCO ₃ - biały	węgłany rozpuszczalne w kwasach (siarczany nierozp. w kwasach)
V	Na ⁺ Mg ²⁺ NH₄ ⁺ , K ⁺	brak	nie wytrącają osadów z w/w odczynnikami grupowymi	

WYKONANIE ĆWICZENIA – ANALIZA KATIONÓW

Kationy, które mogą znajdować się w badanym roztworze:

Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ .

Próby wstępne

- Przed rozpoczęciem analizy kationów należy zwrócić uwagę na zabarwienie badanego roztworu, gdyż jest to wskazówka do wstępnej identyfikacji barwnych kationów.

Jeżeli roztwór jest **niebieski** może to świadczyć o obecności jonów miedzi Cu^{2+} lub **żółty** o obecności Fe^{3+} .

- Należy wykonać próby selektywne na:
 - obecność jonów Cu^{2+} – reakcja charakterystyczna z amoniakiem, ale w trakcie wykonywania analizy systematycznej należy potwierdzić ich obecność.
 - obecność jonów Fe^{3+} – reakcja charakterystyczna z rodankiem też wymaga późniejszego potwierdzenia.
- Ponieważ w trakcie analizy do badanego roztworu wprowadza się jony amonowe i sodowe (NH_4^+ , Na^+) dlatego należy wykrywać je z próbki pierwotnego roztworu:
 - obecność jonów Na^+ – próba płomieniowa
 - obecność NH_4^+ próba organoleptyczna (zapach), potwierdzona sprawdzeniem odczynu wydzielającego się gazu.

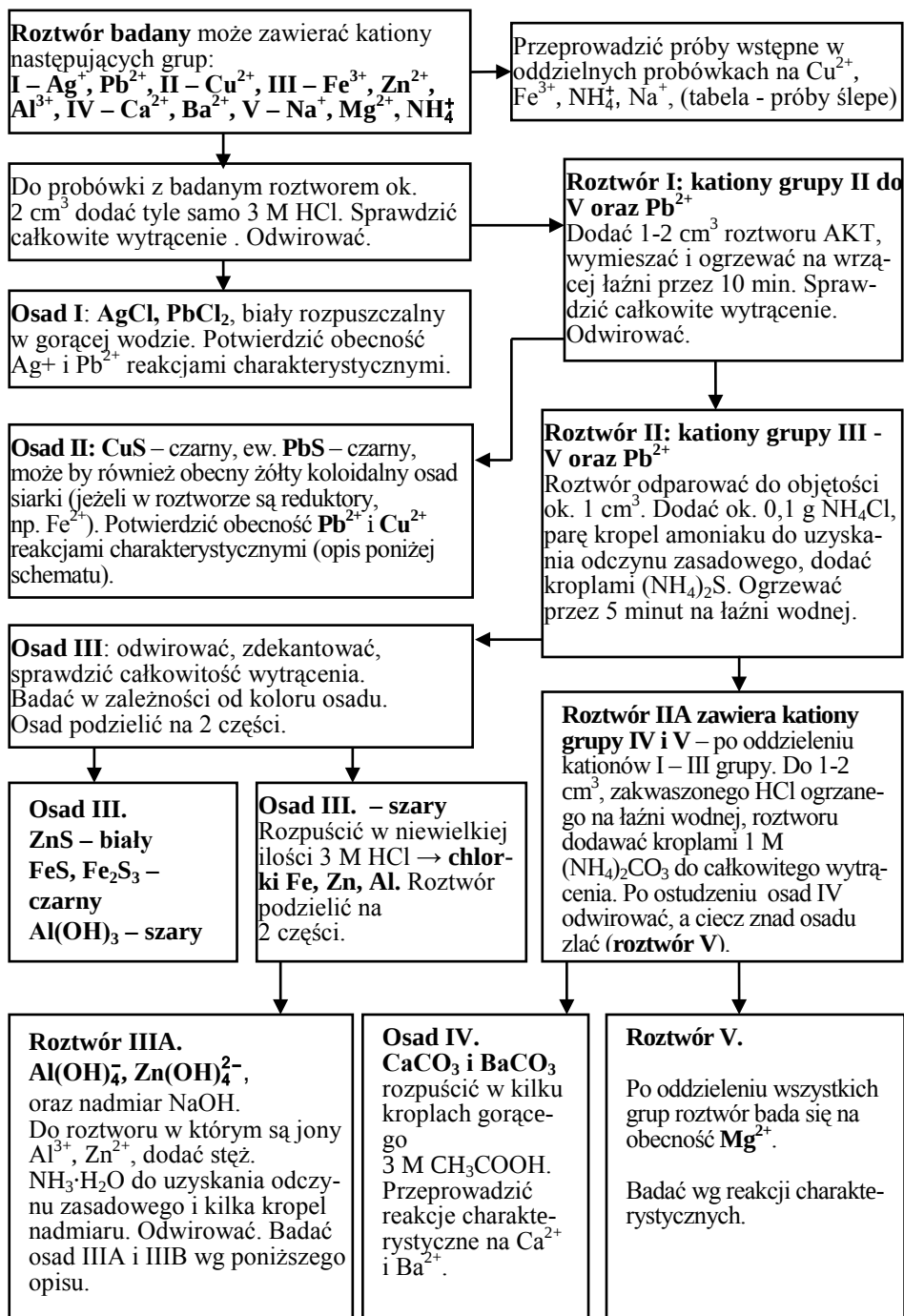
Procedura systematycznej analizy jakościowej wybranych kationów przedstawiona jest na rys. 7.1 oraz w szczegółowym opisie badania osadów i roztworów w trakcie wykonywania analizy systematycznej w celu identyfikacji kationów.

Opis badania osadów i roztworów w celu identyfikacji kationów.

Osad I: Wykonać reakcje charakterystyczne na jony srebra i ołowiu według tabeli 7.7.

Osad II: CuS – czarny, ew. PbS – czarny, może być również obecny żółty koloidalny osad siarki (jeżeli w roztworze są reduktory, np. Fe^{2+}).

- Jeżeli uzyskano bardzo niewielkie ilości czarnego osadu, a roztwór pierwotny nie jest niebieski, i w I grupie wykryto Pb^{2+} ; więc jest to **PbS**.
- Jeżeli osad jest czarny a roztwór pierwotny jest niebieski - może to być **CuS**. Dla potwierdzenia należy część osadu 2 przenieść przy pomocy bagietki do czystej parowniczk, dodać kilka kropli stężonego kwasu azotowego i lekko podgrzać na płytce elektrycznej.



Rys. 7.1. Schemat blokowy analizy jakościowej kationów

Po ostudzeniu roztworu należy dodać amoniak w nadmiarze, wówczas powstanie ciemno-szafirowego zabarwienia świadczą o obecności Cu^{2+} (tabela 7.7.).

Tabela 7.7. Przegląd reakcji charakterystycznych badanych kationów I i II grupy

Odczynnik	Badany kation		
	Ag^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}
NaOH lub KOH	Ag_2O brunatny nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ biały, amfoteryczny, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ niebieski, po ogrzaniu $\rightarrow$ w brunatny CuO
NH_4OH	Osad j/w rozp. w nadmiarze odczynnika	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ biały, rozpuszcz. w nadmiarze odczynnika i w kwasach	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ciemnoniebieskie zabarwienie
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ biały	—	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ czerwobrunatny
Na_2HPO_4	Ag_3PO_4 – żółty	—	—
Barwa roztworu	bezbarwny	bezbarwny	niebieski
Reakcja charakterystyczna	ditizon $\rightarrow$ żółte w środowisku kwaśnym, fioletowe – w zasadowym	$\text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2$ żółty, rozpuszcz. w nadmiarze i w gorącej wodzie	$\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ciemnoniebieskie zabarwienie

Osad III. ZnS - biały; FeS i Fe_2S_3 - czarny; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – szary, ew. $\text{Mg}(\text{OH})_2$

- **Jeśli osad jest biały** - może to być ZnS . Część osadu przenosi się do małej parowniczk, dodaje 0.5 - 1 cm^3 3 M HCl i po rozpuszczeniu osadu roztwór odparowuje się na płytce elektrycznej prawie do sucha. Po ostudzeniu rozcieńcza się paroma kroplami wody destylowanej, dodaje 1 kroplę roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i kilka kropli roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. Powstały niebieski osad świadczy o obecności jonów Zn^{2+} . Inne reakcje wg tabeli 7.8.
- **Jeśli osad jest czarny** (a roztwór badany jest żółtawo-zielony) to wytrącił się FeS . Część osadu 3 rozpuszcza się na zimno w 0,5 - 1 cm^3 3 M HCl . Następnie dodaje się parę kropel H_2O_2 i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej. Po ostudzeniu dodaje się kilka kropel roztworu NH_4SCN lub KSCN . Powstanie intensywnie czerwonego zabarwienia (smocza krew) świadczy o obecności jonów Fe^{3+} .
- **Jeżeli kolor osadu jest szary**, nieokreślony, to może znajdować się kilka siarczków.

Część osadu III rozpuszcza się w niewielkiej ilości 3 M HCl, osad przeprowadza się w **chlorki żelaza, cynku lub glinu**.

Do tak uzyskanego roztworu dodaje się kroplami 3 M NaOH + NH₄Cl aż do uzyskania odczynu alkalicznego (sprawdzić papierkiem wskaźnikowym). Następnie dodaje się kilka kropli H₂O₂ i zawartość próbówki ogrzewa ostrożnie na łaźni wodnej. Uzyskany osad przemyć 2 razy wodą destylowaną. Odwirować, oddzielić i przemyć NH₄Cl.

Osad IIIA: Fe(OH)₃,

Rozpuścić w HCl. Osad podzielić na części. Badać reakcjami charakterystycznymi na obecność Fe³⁺, tabela 7.8.

Tabela 7.8. Przegląd reakcji charakterystycznych badanych kationów III grupy

Odczynnik	Badany kation			
	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
NaOH lub KOH	Al(OH) ₃ biały rozp. w nadmiarze odcynnika	Fe(OH) ₂ biały lub brudnozielony	Fe(OH) ₃ czerwono- brunatny	Zn(OH) ₂ Biały, amfote- ryczny, rozp. w nadmiarze i w kwasach
NH ₄ OH	Al(OH) ₃ biały, galaretowaty	Fe(OH) ₂ biały lub brudno- zielony	Fe(OH) ₃ czerwono- brunatny	Zn(OH) ₂ biały, rozpusz- czalny w nadmiarze
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	Fe ₂ [Fe(CN) ₆] biało-niebieski	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ciem- noniebieski błękit pruski	Zn ₂ [Fe(CN) ₆] białokremowy
Na ₂ HPO ₄	AlPO ₄ - biały, galaretowaty	Fe ₃ (PO ₄) ₂ biały	FePO ₄ żół- tawy	Zn ₃ (PO ₄) ₂ biały
Barwa roztworu	bezbarny	zielonkawy	żółty	bezbarny
Reakcja charakterystyczna	alizaryna → czerwony osad lub czerwone zabar- wienie, tzw. lak	K ₃ [Fe(CN) ₆] → Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ciemnobłękitny, tzw. błękit Turnbulla	KSCN → Fe(SCN) ₃ krwisto czerwona barwa smocza krew	NaOH → Zn(OH) ₂ biały amfoteryczny

Roztwór IIIA: Zn(NH₃)₆²⁺

Dodać 10 kropeł AKT lub (NH₄)₂S i ogrzewać na łaźni wodnej przez 15 minut. Powstały biały osad ZnS rozpuścić w 1m HCl, wygotować w celu usunięcia H₂S. Sprawdzić obecność Zn²⁺ przez dodanie 3-4 kropeł (NH₄)₂[Hg(SCN)₄] i 2-4 kropeł odcynnika na Zn²⁺ (0,02% roztwór CoCl₂) – niebieskawy osad świadczy o obecności Zn²⁺ – osad może wytrącić się nawet po kilkunastu minutach.

Osad IIIB: Al(OH)_3

Przemyć dwa razy wodą destylowaną, rozpuścić w 6 M CH_3COOH , wykonać reakcje charakterystyczne, wg tabeli 7.8.

Osad IV. CaCO_3 – biały i BaCO_3 -biały

Po rozpuszczeniu osadu w kwasie octowym, badać odczynnikami charakterystycznymi na obecność jonu Ca^{2+} i Ba^{2+} , wg tabeli 7.9.

Tabela 7.9. Przegląd reakcji charakterystycznych badanych kationów IV grupy i magnezu

Odczynnik	Badany kation		
	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Mg^{2+}
NaOH lub KOH	Ca(OH)_2 biały, nierozp. w nadmiarze	—	Mg(OH)_2 biały, rozp. w kwasach i solach amonowych
NH_4OH	nie wytrąca, po dłuższym staniu na powietrzu CaCO_3 biały	nie wytrąca, po dłuższym staniu na powietrzu BaCO_3 biały	Mg(OH)_2 , biały, galaretowaty
Na_2HPO_4	CaHPO_4 - biały	BaHPO_4 - biały	MgHPO_4 - biały
Barwa płomienia	ceglasto-czerwona	żółtozielone	—
Reakcja charakterystyczna	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ biały osad rozpuszczalny w kwasach mineralnych nierozpuszczalny w kwasie octowym	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4$ biały osad rozpuszczalny w kwasach mineralnych i w kwasie octowym	magnezon $\rightarrow$ niebieskie zabarwienie

Roztwór V. Kationy gr V

Analiza kationów V grupy

Do roztworu, po oddzieleniu IV grupy kationów, dodać 3-molowego HNO_3 do odczynu kwaśnego i ogrzewać w celu rozłożenia pozostałego AKT. Wydzieloną siarkę odsączyć i roztwór badać na obecność kationów V grupy, wg tabeli 7.10.

Część roztworu zawierającego kationy V grupy badać na obecność jonu NH_4^+ . Do 3 – 4 kropeł badanego roztworu dodać 4 – 5 kropeł NaOH i ogrzewać. U wylotu probówki trzymać zwilżony papierek wskaźnikowy pH; zniebieszczenie świadczy o obecności jonu NH_4^+ . Jeżeli w badanym roztworze są kationy nie tylko V grupy, to jon NH_4^+ należy wykryć przed przystąpieniem do analizy.

Drugą część roztworu badać na obecność jonu Mg^{2+} : Do badanego roztworu dodać Na_2HPO_4 . Następnie dodawać $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do odczynu zasadowego.

Powstanie białego krystalicznego osadu MgNH_4PO_4 świadczy o obecności jonu Mg^{2+} (tabela 7.9.).

Trzecią część gotować z KOH i badać na obecność jonu Na^+ . Przed wykonaniem próby na jon Na^+ z $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ należy oddzielić Mg^{2+} , wytrącając $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wodorotlenkiem potasowym.

Tabela 7.10. Przegląd reakcji charakterystycznych badanych kationów V grupy

Odczynnik	Badany kation	
	Na^+	NH_4^+
Barwa płomienia	żółta	—
Reakcja charakterystyczna	$\text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{SbO}_4$ biały, krystaliczny osad	$\text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3$ charakterystyczny zapach

Przedstawienie wyników

Należy zapisać wszystkie przeprowadzone reakcje i wyniki oznaczeń. Wyniki obserwacji i przeprowadzonych prób należy wpisać do tabel sprawozdania i przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

ANALIZA JAKOŚCIOWA ANIONÓW.

Do identyfikacji ważniejszych anionów w mniej złożonych mieszaninach służą trzy odczynniki AgNO_3 , BaCl_2 i HNO_3 . Zestawienie wyników prób wytrącania i badania rozpuszczalności soli srebrowych i barowych pozwala na stwierdzenie lub wykluczenie obecności takich jonów jak Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} . W celu wykrycia obecności jonów PO_4^{3-} , NO_3^- trzeba przeprowadzić reakcje dodatkowe.

Dzięki różnicom w rozpuszczalności soli srebrowych i barowych poszczególnych anionów w HNO_3 można je wstępnie rozdzielić i następnie zidentyfikować reakcją charakterystyczną.

WYKONANIE ĆWICZENIA - ANALIZA ANIONÓW

Roztwór do analizy może zawierać następujące aniony: CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , NO_3^- , SiO_3^{2-} , S^{2-} . Odczynniki grupowymi jest 0,1-molowy AgNO_3 , 0,1-molowy BaCl_2 i rozcieńczony HNO_3 (tabela 7.12.).

Wykonanie ćwiczenia polega na przeprowadzeniu w 2 oddzielnych częściach roztworu prób wytrącania soli srebra i baru z badanymi anionami.

W tym celu do jednej probówki z próbką dodaje się AgNO_3 a powstały osad bada pod kątem rozpuszczalności w 3-molowym HNO_3 .

Podobnie postępuje się z próbką drugą, do której dodaje się BaCl_2 i bada rozpuszczalność powstałych osadów w HNO_3 . Zebrane informacje na podstawie

obserwacji powstawania i rozpuszczania osadów, pozwolą wykryć lub wyeliminować grupy anionów. Zestawienie wyników prób wytrącania i badania rozpuszczalności soli srebrowych i barowych pozwala na stwierdzenie lub wykluczenie obecności takich jonów jak Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , S^{2-} . W celu określenia obecności jonów SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , należy przeprowadzić dodatkowe badania, polegające na przeprowadzeniu niezbędnych reakcji charakterystycznych (tabela 7.13.).

Tabela 7.11. Podział wybranych anionów na grupy analityczne

Grupa	Aniony	Zachowanie anionów względem odczynników grupowych: AgNO_3 i BaCl_2
I	Cl^- , Br^- , I^- ,	Jony Ag^+ wytrącają osad nierozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 . Jony Ba^{2+} osadu nie wytrącają.
II	S^{2-} , CH_3COO^-	Jony Ag^+ wytrącają osad rozpuszczalny w HNO_3 . Jony Ba^{2+} osadu nie wytrącają.
III	CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^-	Jony Ag^+ wytrącają biały osad rozpuszczalny w HNO_3 . Jony Ba^{2+} wytrącają biały osad rozpuszczalny w HNO_3 .
IV	PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} ,	Jony Ag^+ wytrącają barwne osady rozpuszczalne w HNO_3 . Jony Ba^{2+} wytrącają osady rozpuszczalne w HNO_3 .
V	NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^-	Jony Ag^+ osadu nie wytrącają. Jony Ba^{2+} osadu nie wytrącają.
VI	SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-}	Jony Ag^+ nie wytrącają osadu. Jony Ba^{2+} wytrącają biały osad.
VII	SiO_3^{2-}	Jony Ag^+ wytrącają żółty osad rozpuszczalny w HNO_3 . Jony Ba^{2+} wytrącają biały osad rozpuszczalny w HNO_3 . Podczas odparowywania ze stężonym HCl wytrąca się nierozpuszczalny osad.
W tabeli zaznaczono te aniony, które identyfikuje się na ćwiczeniach laboratoryjnych.		

Wytrącanie osadów soli srebrowych i barowych

Do probówek nalewa się po ok. cm^3 badanego roztworu i kroplami dodaje 3-molowy roztwór AgNO_3 albo BaCl_2 . Należy pilnie obserwować zmiany zachodzące w probówkach: zmętnienie, tworzenie osadów, ich postać i barwę. Po dodaniu każdej porcji odczynnika zawartość probówki ostrożnie wstrząsnąć w celu dokładnego wymieszania. Po dodaniu ok. 1 – 2 cm^3 odczynnika i odczekaniu kilku sekund aż osad opadnie, przeprowadzić próbę na całkowite wytrącenie osadu.

Wydzielonego osadu nie odwirowuje się.

Wszelkie obserwacje dotyczące wyglądu i barwy osadu należy zanotować. Obserwowana barwa osadu może być wypadkową barw kilku strąconych osadów.

Badanie rozpuszczalności wytrąconych soli srebrowych i barowych

Do probówek z mieszaniną osadów wytrąconych soli wprowadza się kroplami 3-molowy HNO_3 . Po dodaniu każdej porcji kwasu należy ostrożnie wymieszać (wstrząsnąć) zawartość probówki. Obserwować uważnie proces rozpuszczania i towarzyszące mu efekty (np. wydzielanie się pęcherzyków gazu). Kwas należy wprowadzać aż do momentu gdy uzyska się pewność, że dalsze rozpuszczanie osadu nie zachodzi.

Tylko osady BaSO_4 i AgCl nie rozpuszczają się w HNO_3 .

Tabela 7.12. Procedura postępowania podczas analizy anionów z AgNO_3 i BaCl_2

Anion	Osad z AgNO_3		Osad z BaCl_2		Uwagi
	barwa osadu	Rozpuszczalność w HNO_3	barwa osadu	rozpuszczalność w HNO_3	
CO_3^{2-}	biały lub żółty	tak	biały	tak	w obecności kwasów wydzielają się pęcherzyki CO_2
NO_3^-	nie tworzy się	—	nie tworzy się	—	reakcja z dwufenyloaminą
Cl^-	biały	nie	nie tworzy się	—	nie rozpuszcza się w HNO_3
SO_4^{2-}	nie tworzy się	—	biały	nie	nie rozpuszcza się w HNO_3
OH^-	brunatny	tak	biały	tak	odczyn roztworu do badania silnie zasadowy
PO_4^{3-}	żółty	tak	biały	tak	reakcja z mieszaniną magnezową
SiO_3^{2-}	jasnożółty	tak, ale mętnieje	biały	tak	reakcja z solami amonowymi
S^{2-}	czarny	tak na gorąco	nie tworzy się	—	reakcja z octanem ołowiu

Tabela 7.13. Reakcje charakterystyczne anionów

Anion	Reakcje charakterystyczne
CO_3^{2-}	Rozcieńczone kwasy nieutleniające rozkładają węglany z burzliwym wydzieleniem CO_2 : $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
NO_3^-	Dwufenyloamina w środowisku stężonego kwasu siarkowego barwi roztwór jonów NO_3^- na kolor ciemnoniebieski lub niebiesko brunatny .
Cl^-	Manganian(VII) potasu KMnO_4 . Jony MnO_4^- w środowisku kwaśnym odbarwiają się, utleniając jony Cl^- do wolnego chloru, który można poznać po charakterystycznym zapachu. Reakcja zachodzi na gorąco: $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	Jony Pb^{2+} . Jony te wytrącają z roztworów zawierających jony SO_4^{2-} biały , krystaliczny osad siarczanu(VI) ołowiu PbSO_4 : $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$
OH^-	Papierek wskaźnikowy alkacymetryczny w roztworach, zawierających jony OH^- wykazuje odczyn zasadowy. Uwaga! Odczyn zasadowy wykazują również w wyniku hydrolizy roztwory soli mocnych zasad i słabych kwasów np. Na_2CO_3.
PO_4^{3-}	Mieszanina magnezowa (roztwór zawierający $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) wytrąca z roztworów zawierających jony PO_4^{3-} biały krystaliczny osad fosforanu magnezu i amonu MgNH_4PO_4 , rozpuszczalny w kwasach: $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$
SiO_3^{2-}	Rozcieńczone kwasy nieutleniające wytrącają z roztworów krzemianów (zwłaszcza przy podgrzaniu) galaretowaty osad mieszaniny kwasów krzemowych: $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ Sole amonowe wytrącają z roztworów krzemianów (również przy podgrzaniu) galaretowaty osad H_2SiO_3 : $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH}$
S^{2-}	Rozcieńczone kwasy nieutleniające rozkładają siarczki wydzielając gazowy siarkowodor H_2S , wykrywany po charakterystycznym zapachu: $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow$ Octan ołowiu(II) - w czasie reakcji z H_2S , zwilżona badany roztworem bibuła umieszczona u wylotu probówki, z której wydzielą się H_2S ulega zaczernieniu: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS}$

Przedstawienie wyników

Należy zapisać wszystkie przeprowadzone reakcje i wyniki oznaczeń. Wyniki obserwacji przeprowadzonych prób należy wpisać do tabel sprawozdania i przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

7.3. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - ANALIZA JAKOŚCIOWA SOLI PROSTEJ

Za sól prostą uważa się sól złożoną z jednego rodzaju kationów i anionów. Analiza soli zwłaszcza pojedynczych jest zadaniem stosunkowo łatwym (podstawy teoretyczne ćwiczenia zawarto w rozdziałach Analiza kationów i Analiza anionów).

Najczęściej analizowane sole w budownictwie, tzw. sole budowlane to **węglany, azotany, chlorki, siarczany a także wodorotlenki i fosforany** następujących kationów: Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} .

Wstępne badania soli, jak: określenie rozpuszczalności, barwy, zapachu, zachowania się podczas ogrzewania barwienia płomienia, itp., pozwala na wyeliminowanie większości z możliwych kationów i anionów, które je tworzą.

Badanie analizy kationu najlepiej rozpocząć używając odczynników grupowych. Po ustaleniu przynależności grupowej kationu, stosując reakcje charakterystyczne dochodzi się łatwo do jego zidentyfikowania. Wykrycie kationu z jednoczesnym poznaniem rozpuszczalności soli eliminuje większość możliwych anionów. Badania rozpuszczalności soli srebrowych i barowych anionu soli uzupełnione reakcją charakterystyczną pozwalają na identyfikację anionu.

Znacznym ułatwieniem w analizie soli jest tablica rozpuszczalności związków, która pozwala porównać rozpuszczalność badanej soli z danymi tabelarycznymi (więcej danych w Tablicy XIV).

Wykonanie oznaczenia soli

Ze względów technicznych próbka soli podana studentom do analizy jakościowej charakteryzuje się tym, że:

- jest pojedynczą solą prostą, dobrze rozpuszczalną w wodzie,
- zawierać może następujące kationy: Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} ,
- i aniony: CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} .

Wykonanie ćwiczenia polega na rozpuszczeniu próbki soli w wodzie destylowanej i podzieleniu próbki roztworu na dwie części.

- W jednej próbówce należy przeprowadzić analizę jakościową kationów, które należy badać zgodnie z tabelą nr 7.14. i ewentualnie przeprowadzić reakcje charakterystyczne kationów i wyselekcjonować kierując się rozpuszczalnością soli wg tabeli 7.15. oraz odpowiednich tablic na końcu książki.

Tabela 7.14. Reakcje charakterystyczne oznaczanych kationów

Odczynnik	kation				
	Fe^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+
Barwa roztworu	zielonkawy	bezbardwy	bezbardwy	bezbardwy	bezbardwy
NaOH lub KOH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ brunatny	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ biały	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ biały	—	—
NH_4OH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ biały lub brudnozielony	—	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	—	—
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ białoniebieski	$+\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ biały, krystaliczny osad	—	—	—
Na_2HPO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ biały	CaHPO_4 biały	MgHPO_4 biały, kłaczkowaty	—	—
Barwa płomienia	—	ceglastoczerwona	—	żółta	—
Charakterystyczne reakcje kationów wg tabel	Tabela 7.8.	Tabela 7.9.	Tabela 7.9.	Tabela 7.10.	Tabela 7.10.

Tabela nr 7.15. Rozpuszczalności wybranych soli (związków chemicznych) w wodzie

Kationy	Aniony					
	CO_3^{2-}	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	OH^-	PO_4^{3-}
Na^+	—	—	—	—	—	—
Ca^{2+}	✱	—	—	□	□	✱
Fe^{2+}	✱	—	—	—	✱	✱
NH_4^+	—	—	—	—	—	—
Mg^{2+}	✱	—	—	—	✱	✱

✱ związek trudno rozpuszczalny w wodzie, □ związek częściowo rozpuszczalny w wodzie, osad tworzy się tylko z roztworów stężonych, — związek dobrze rozpuszczalny w wodzie.

- W drugiej próbówce należy przeprowadzić analizę jakościową anionów. Zadanie ułatwi przedstawiona poniżej tabela 7.16.

Tabela 7.16. Reakcje anionów z odczynnikami grupowym

Dodany odczynnik		Anion					
		CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	OH^-	PO_4^{3-}	NO_3^-
AgNO_3	Powstanie osadu	AgCO_3 żółtawy	AgCl biały	-	Ag_2O brunatny	Ag_3PO_4 żółty	-
	Rozpuszczalność osadu w HNO_3	tak, wydziela się $\text{CO}_2\uparrow$	nie	-	tak	tak	-
BaCl_2	Powstanie osadu	BaCO_3 biały	-	BaSO_4 biały	Ba(OH)_2 biały	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ biały	-
	Rozpuszczalność osadu w HNO_3	tak, wydziela się $\text{CO}_2\uparrow$	-	nie	tak	tak	-
Reakcje charakterystyczne anionów wg tabeli 7.13.							

Przedstawienie wyników analizy.

Zapisać przeprowadzone reakcje i obserwacje podczas analizy.

Zapisać wykryte kationy i aniony oraz wzór analizowanej soli.

8. ANALIZA ILOŚCIOWA

Analiza ilościowa prowadzi do poznania liczbowej wartości składu chemicznego materiałów, złożonych z mieszanin związków chemicznych, w odpowiednich jednostkach miary, (np. w gramach, molach). Przygotowanie próbek materiałów do badań w sposób schematyczny przedstawia Tablica XV. Analizę ilościową można wykonać różnymi metodami i przy zastosowaniu różnych technik. Wybór metody uzależniony jest od składu jakościowego materiału, ale też od dokładności wyników czy stopnia trudności i szybkości przeprowadzenia analizy.

Podstawowe kryterium klasyfikacji

W zależności od rodzaju metod pomiarowych, podobnie jak analizę jakościową, analizę ilościową dzieli się na chemiczną (klasyczną) i instrumentalną.

W nowoczesnych laboratoriach analitycznych XXI wieku powszechnie stosuje się instrumentalne metodyki analizy. Niemniej jednak nadal ważne miejsce pośród bardzo wyrafinowanej aparatury pomiarowo-badawczej zajmuje sprzęt z początków analityki chemicznej. Tendencja do obniżania poziomów oznaczalności składników badanych substancji kieruje wybór w stronę technik instrumentalnych, jednak w wielu przypadkach analityka instrumentalna nie jest w stanie poradzić sobie z problemami badań materiałów niekonwencjonalnych, w tym próbek środowiskowych. W praktyce metody chemiczne i instrumentalne uzupełniają się wzajemnie. Wzorce, niezbędne w analizie instrumentalnej analizuje się metodami chemicznymi.

8.1. CHEMICZNA ANALIZA ILOŚCIOWA

Klasyczna, chemiczna analiza ilościowa opiera się na metodach chemicznych, gdzie zachodzą reakcje wytrącania osadów, zobojętniania, utleniania i redukcji oraz kompleksowania.

Analiza klasyczna dzieli się na **metody wagowe i miareczkowe**, a zadanie realizowane jest poprzez **pomiar masy i objętości**.

8.1.1. Analiza wagowa – gravimetryczna

Analiza wagowa opiera się na wydzieleniu z próbki substancji oznaczanej w formie związku chemicznego, posiadającego bardzo małą rozpuszczalność, lub oddzieleniu od cieczy, oznaczanych składników, poprzez sączenie albo odparowanie. W analizie wagowej sygnałem analitycznym jest masa otrzymanego osadu.

Oznaczenia w analizie wagowej polegają na dokładnym określeniu masy oznaczanego składnika, poprzez przeprowadzenie go za pomocą odpowiedniego odczynnika strącającego w trudno rozpuszczalny związek chemiczny,

wysuszenie lub wyprażenie i zważenie. Wytrącony z roztworu osad powinien być praktycznie nierozpuszczalny w danym środowisku. W wyniku prażenia można osad przeprowadzić w inny związek o dokładnie określonym składzie chemicznym. Z masy osadu i zależności stechiometrycznych, oblicza się zawartość procentową danego składnika, w odważonej do analizy próbce.

Strącanie osadów (patrz rozdział Podstawy analizy chemicznej) jest podstawową czynnością w analizie wagowej. Wydzielanie pierwiastka chemicznego z analizowanej próbki można też osiągnąć w wyniku reakcji elektrodowej w procesie elektrolizy.

Oprócz reakcji strącania, w analizie wagowej stosuje się również metody wykorzystujące lotność składnika wyłącznie pod wpływem temperatury lub z jednoczesnym przeprowadzeniem reakcji chemicznej. W inżynierii materiałów budowlanych tak prowadzi się np. oznaczanie wody krystalicznej w solach (np. gipsach) lub CO_2 w węglanach (wapniach) a także oznaczanie krzemionki, poprzez przeprowadzenie jej w lotny związek z fluorem. W obu przypadkach masę oznaczanego składnika uzyskuje się w dwóch ważeniach. Określa się w ten sposób masę próbki i pozostałość.

Oznaczenia wagowe stosuje się dla tzw. makroskładników, czyli składników występujących w próbce w większych ilościach. Metody te odznaczają się dużą dokładnością ($<0,1\%$ błędu), natomiast ich wadą jest długi czas wykonywania poszczególnych operacji. Metody te mają charakter powszechny, można nimi oznaczyć praktycznie wszystkie kationy i aniony (metale i niemetale).

8.1.2. Analiza objętościowa – miareczkowa

Analiza objętościowa polega na dokładnym dozowaniu odczynnika, w postaci roztworu, o znanym stężeniu, który reaguje z oznaczanym składnikiem w sposób stechiometryczny. Zawartość substancji oznaczanej oblicza się na podstawie zmierzonej objętości roztworu i jego stężenia. Sygnałem analitycznym jest więc objętość roztworu miareczkującego.

Analizę miareczkową wykonuje się po przeprowadzeniu próbki badanej substancji do roztworu wodnego (patrz rozdział Podstawy analizy chemicznej). Podczas analizy zachodzą głównie reakcje jonowe, przebiegające z dużą szybkością.

Metody analizy miareczkowej polegają na oznaczeniu ilości substancji w roztworze (analitu) za pomocą odczynnika (titranta) o dokładnie oznaczonym stężeniu (roztwór mianowany). Czynność dodawania niewielkich porcji roztworu odczynnika o znanym stężeniu z kalibrowanej biurety do naczynia z roztworem oznaczanym nazywa się **miareczkowaniem**.

W trakcie miareczkowania titrant reaguje z analitem, powodując zmiany określonych właściwości analitu. Może to być np.: zmiana barwy wskaźnika, zmiana przewodnictwa elektrycznego i wiele innych.

Pomiar objętości dodanego titranta, połączony z pomiarem lub obserwacją zmiany fizycznych właściwości analitu, umożliwia określenie dokładnego stężenia określonego związku chemicznego w analizie.

Reakcja stosowana przy miareczkowaniu powinna spełniać następujące warunki:

- przebiegać szybko i stechiometrycznie, zgodnie z określonym, dobrze znanym równaniem reakcji chemicznej,
- wprowadzany odczynnik nie może wchodzić w reakcję z innymi substancjami obecnymi w roztworze,
- posiadać odpowiedni wskaźnik, umożliwiający określenie końca reakcji (wyczerpanie się reagentów) a tym samym miareczkowania.

Ilość oznaczanej substancji oblicza się na podstawie zmierzonej objętości zużytego na miareczkowanie roztworu mianowanego w tzw. punkcie równoważnikowym.

PUNKT RÓWNOWAŻNIKOWY PR

Punkt równoważnikowy **PR** reakcji a tym samym punkt końcowy miareczkowania **PK**, jest to moment, w którym doprowadzona ilość odczynnika miareczkującego **jest równoważna chemicznie** ilości składnika oznaczanego.

Jeżeli w reakcji chemicznej $nA + mB$, reaguje $n_{\text{moli}A}$ moli substancji A (analitu) z $m_{\text{moli}B}$ molami substancji B (titranta), to:

$$n_{\text{moli}A} : m_{\text{moli}B} = V_A \cdot c_A : V_B \cdot c_B,$$

gdzie: V – objętość roztworu,

c – stężenie molowe roztworu.

Wygodnie jest tutaj operować stężeniem normalnym c_n (patrz rozdział 2 i Tablica V).

W **PR** liczba wali analitu jest równa liczbie wali titranta $n_{\text{wali}A} = n_{\text{wali}B}$

$$V_A \cdot c_{nA} = V_B \cdot c_{nB},$$

stąd :

$$c_{nA} = V_B \cdot c_{nB} / V_A \text{ [val/dm}^3\text{]}$$

Punkt równoważnikowy **PR** określa się przy zastosowaniu metod wizualnych i instrumentalnych.

Metody wizualne polegają na obserwacji zmiany barwy wskaźników (tzw. indykatorów), w momencie zakończenia reakcji między analitem i titrantem (w PR).

W metodach instrumentalnych punkt równoważnikowy reakcji najczęściej określa się za pomocą dwóch technik:

- **potencjometrycznie** - na podstawie pomiaru zmian różnicy potencjału elektrody wskaźnikowej w czasie miareczkowania,

- **konduktometrycznie** - na podstawie pomiaru zmian przewodnictwa elektrycznego roztworu miareczkowanego.

Potencjometryczne wyznaczanie punktu równoważnikowego

Punkt końcowy miareczkowania można określić na podstawie obserwacji zmian potencjału odpowiednio dobranej elektrody wskaźnikowej, zanurzonej do roztworu podczas miareczkowania potencjometrycznego. Potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od stężenia jonów elektromotorycznie czynnych, zgodnie z równaniem Nernsta. (Patrz rozdział Elektrochemia - metody elektroanalityczne).

Metoda miareczkowania potencjometrycznego może być stosowana do czterech głównych typów reakcji: zobojętniania, strąceniowej, redoks, kompleksowania.

W każdym z tych procesów w trakcie miareczkowania potencjometrycznego stężenie jonu, od którego zależy potencjał elektrody, spada w PR skokowo do pewnej wartości wynikającej z konieczności zachowania stałej równowagi (np. iloczynu jonowego wody K_w , iloczynu rozpuszczalności I_a lub dowolnej innej stałej równowagi). Zgodnie z tą skokową zmianą stężenia, zgodnie z prawem Nernsta, skokowej zmianie ulega też potencjał elektrody.

Istotną zaletą miareczkowania potencjometrycznego jest możliwość miareczkowania roztworów mętnych i zabarwionych, w których barwne wskaźniki zawiodą.

Konduktometryczne wyznaczanie punktu równoważnikowego

Moment, w którym następuje koniec pewnego badanego procesu chemicznego, można zauważyć mierząc zmiany przewodnictwa roztworu miareczkowanego (patrz rozdział Roztwory wodne).

Miareczkowanie metodą konduktometryczną jest możliwe wówczas, gdy podczas dodawania roztworu miareczkującego zachodzi reakcja jonowa, wskutek czego powstaje osad lub tworzą się związki o małej lub dużej dysocjacji. W **PR** następuje gwałtowny skok wartości przewodnictwa roztworu, co podczas interpretacji graficznej procesu zmienia się gwałtownie kierunek krzywych miareczkowania. Z tego względu ten typ miareczkowania znajduje przede wszystkim zastosowanie w reakcjach strącania i zobojętniania. Ważną zaletą tej metody jest również stosunkowo duża dokładność oraz możliwość badania elektrolitów w szerokim zakresie stężeń.

Szczególnie cenna jest ta metoda wówczas, kiedy nie można stwierdzić zwykłymi indykatorami końca miareczkowania, w przypadku roztworów silnie zabarwionych, mętnych itp.

Przykłady miareczkowania konduktometrycznego są przedstawione w rozdziale Elektrochemia – metody elektroanalityczne, zadanie doświadczalne 13.13. i 13.14.

RODZAJE MIARECZKOWANIA

Ze względu na rodzaj reakcji w roztworze, która stanowi podstawę oznaczenia, wyróżnia się:

- **Alkacymetrię** – czyli miareczkowanie oparte na reakcji zobojętniania; kwas + zasada. Titrant reagując z analitem zmienia pH układu; zmiany pH można mierzyć za pomocą chemicznych wskaźników pH lub przy pomocy pH-metrów (pehametria). W czasie miareczkowania zmienia się również przewodnictwo elektryczne roztworu (konduktometria). Pomiarów przewodności roztworu dokonuje się za pomocą konduktometrów.
- **Redoksymetrię** – której podstawą jest reakcja redukcji i utlenienia, która powoduje zmianę barwy wskaźnika redox albo zmianę przewodnictwa elektrycznego.
- **Kompleksometrię** – opartą na reakcjach, w których powstają trwałe i rozpuszczalne związki kompleksowe. Do wyznaczenia PR stosuje się głównie wskaźniki kompleksometryczne.
- **Precypitometrię (miareczkowanie strąceniowe)** - oparte na reakcjach tworzenia trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie.

Klasyfikacja wg sposobu prowadzenia miareczkowania:

- **Miareczkowanie bezpośrednie** - wykorzystanie bezpośredniej reakcji między titrantem a oznaczanym związkiem chemicznym.
- **Miareczkowanie pośrednie** - oznaczany związek nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz pośrednio z inną substancją, a miareczkowany jest produkt tej reakcji.
- **Miareczkowanie odwrotne** - do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu mianowanego w nadmiarze, a następnie miareczkuje się odpowiednio dobranym titrantem.

Do zalet metod miareczkowych można zaliczyć:

- oznaczanie bezwzględnej zawartości składnika,
- łatwość stosowania,
- szybkość analizy,
- wszechstronność,
- uzyskiwanie dokładnych i powtarzalnych wyników.

ALKACYMETRIA

Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej, obejmująca metody oparte na zobojętnianiu, czyli reakcji łączenia jonów H^+ (z kwasu) i OH^- (z zasady) na słabo zdysocjowane cząsteczki wody :



Punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego można określić wizualnie na podstawie zmiany barwy wskaźnika alkacymetrycznego, potencjometrycznie przez pomiar pH roztworu miareczkowanego lub konduktometrycznie przez pomiar przewodnictwa właściwego roztworu.

Metodą alkacymetryczną można oznaczyć kwasy (alkalimetria) i zasady (acydymetria), a także sole słabych kwasów i mocnych zasad, jak też odwrotnie, sole mocnych kwasów i słabych zasad. W alkalimetrii jako roztwór mianowany najczęściej używa się zasadę sodową (NaOH), a w acydymetrii mianowany kwas solny (HCl). W miarę dodawania odczynnika, w roztworze miareczkowanym zachodzą zmiany stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych. W przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą lub odwrotnie w PR $n_{H^+} = n_{OH^-}$, roztwór jest obojętny i pH wynosi 7. Natomiast gdy miareczkuje się słaby kwas mocną zasadą lub odwrotnie, to oprócz reakcji zobojętniania przebiega reakcja hydrolizy powstałej soli i w PR roztwór jest zasadowy lub kwaśny.

Wskaźniki barwne w alkacymetrii

Wskaźnikami alkacymetrycznymi są określone barwniki organiczne, które zmieniają barwę zależnie od pH roztworu, w którym się znajdują. Są to zwykle związki o charakterze słabych kwasów (HInd) lub słabych zasad (IndOH), których niezdisocjowane cząsteczki mają inną barwę niż ich aniony czy kationy. Wskaźniki pH przygotowuje się w postaci papierków wskaźnikowych, roztworów wodnych lub alkoholowych.

Tabela 8.1. Najczęściej stosowane wskaźniki alkacymetryczne oraz zakres zmian ich barwy

Wskaźnik	Barwa w roztworze		Zmiana barwy przy pH
	kwaśnym	zasadowym	
Oranż metylowy	żółta	pomarańczowa	3,1 - 4,4
Fenoloftaleina	bezbarwna	malinowa	8,3 - 10,0
Błękit bromotymolowy	czerwona	niebieska	6,2 - 7,6
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2 - 6,3

Przykłady miareczkowania alkacymetrycznego

Można rozróżnić trzy typy miareczkowania alkacymetrycznego; miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad, miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad oraz miareczkowanie mieszanin kwasów (zasad) o różnej mocy. We wszystkich przypadkach czynnikiem miareczkującym jest mianowany roztwór mocnej zasady albo mocnego kwasu.

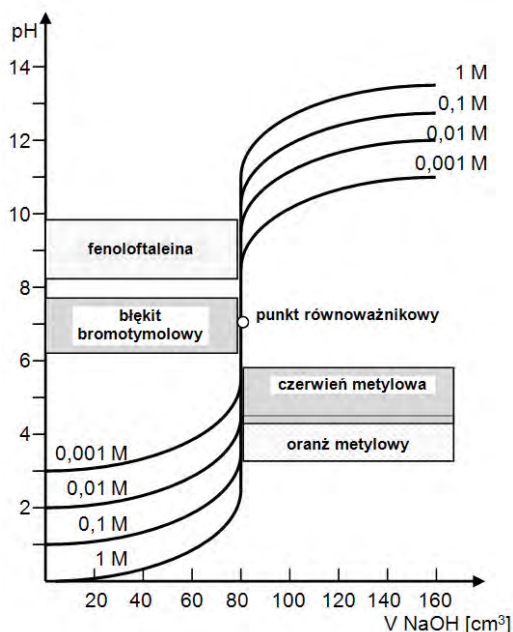
Miareczkowanie mocnego kwasu (zasady) mocną zasadą (kwasem).

Podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą zachodzi reakcja zobojętniania. Mocne kwasy i mocne zasady są w roztworze całkowicie zdysocjowane, a kationy zasady i aniony kwasu pozostają nie zmienione, nie ulegają hydrolizie. Dlatego odczyn roztworu w punkcie równoważnikowym jest obojętny ($\text{pH} = 7$). Przykładem może być miareczkowanie kwasu solnego roztworem wodorotlenku sodowego:



Właściwy efekt reakcji to: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Gdy przedstawimy wyniki miareczkowania w postaci graficznej, to otrzymamy różne krzywe miareczkowania w zależności od stężenia substancji reagujących (rys.8.1.).



Rys. 8.1. Krzywe miareczkowania: roztworu mocnego kwasu (HCl) roztworem mocnej zasady (NaOH) dla roztworów o różnym stężeniu.

Z rysunku 8.1. wynika, że wraz z rozcieńczaniem roztworów skok pH w pobliżu PR staje się coraz mniejszy, co zmniejsza dokładność wyznaczania punktu równoważnikowego miareczkowania. Miareczkowanie roztworów bardzo rozcieńczonych wymaga starannego doboru wskaźnika. W przypadku roztworów o dużym stężeniu, skok miareczkowania (zmiana pH w pobliżu PR)

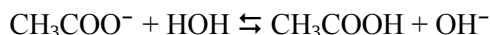
jest bardzo duży, co oznacza, że dodatek bardzo małej ilości NaOH powoduje gwałtowny skok pH o wiele jednostek. Daje to dużą swobodę w doborze wskaźnika, może to być oranż metylowy, czerwień metylowa lub fenoloftaleina, ponieważ zakres działania tych wskaźników mieści się w przedziale skoku miareczkowania. Dla roztworów bardziej rozcieńczonych, odpowiednie są wskaźniki, których zakres zmiany barwy jest bliższy $\text{pH} = 7$, a więc czerwień metylowa lub błękit bromotymolowy. W przypadku miareczkowania roztworu mocnej zasady roztworem mocnego kwasu otrzymane krzywe miareczkowania będą zwierciadlanym odbiciem krzywych dla układu: mocny kwas – roztwór badany, mocna zasada – roztwór miareczkujący.

Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą

Przykładem miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą jest miareczkowanie kwasu octowego roztworem wodorotlenku sodowego:



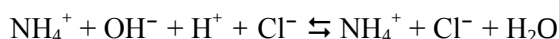
Równocześnie z reakcją zobojętnienia przebiega reakcja odwrotna – hydroлиза utworzonej soli, a w tym konkretnym przypadku anionów CH_3COO^- , w wyniku której tworzą się cząsteczki słabego kwasu CH_3COOH oraz jony wodorotlenowe OH^- :



stąd w PR roztwór nie wykazuje odczynu obojętnego, lecz zasadowy ($\text{pH} > 7$).

Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

Również podczas miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem oprócz reakcji zobojętniania zachodzi reakcja hydrolizy tworzącej się soli. Na przykładzie miareczkowania wodnego roztworu amoniaku kwasem solnym:



Wskutek hydrolizy kationu amonowego:



można stwierdzić, że roztwór w punkcie równoważnikowym wykazuje odczyn kwaśny ($\text{pH} < 7$).

8.2. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - OZNACZANIE WODOROTLENKU SODU METODĄ MIARECZKOWANIA ALKACYMETRYCZNEGO

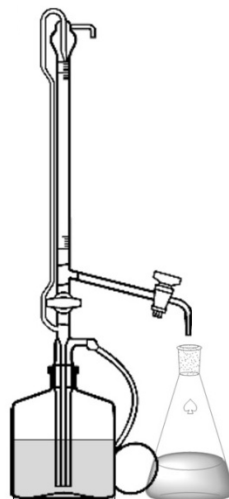
Cel ćwiczenia.

Poznanie w sposób praktyczny elementarnych podstaw analizy ilościowej. Nabycie umiejętności wykonywania analizy próbek wody i roztworów wodnych i określania w nich alkaliczności, parametru charakterystycznego dla wody zarobowej do betonów lub zasadowości ogólnej, jako wskaźnika wód naturalnych.

Otrzymany w kolbie miarowej roztwór wodorotlenku sodowego o określonej objętości miareczkuje się 0,1M roztworem kwasu solnego w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika.

Wykonanie ćwiczenia.

- Odpipetować 10 cm³ analitu do kolby stożkowej o poj. 250 cm³.
- Rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 100 cm³.
- Dodać „szczyptę” oranżu metylowego i miareczkować z biurety 0,1molowym HCl do zmiany barwy z żółtej na pomarańczową.
- Odczytać ilość kwasu dodanego w PR.
- Oznaczenie wykonać trzykrotnie.
- Napisz i uzgodnij zachodzące reakcje chemiczne.



Rys. 8.2. Zestaw do miareczkowania z biuretą zwykłą i automatyczną Pelleta

Oblicz:

- stężenie molowe roztworu NaOH: $c = V_{\text{sr}} \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 / V_{\text{NaOH}}$
- stężenie procentowe roztworu NaOH,
 $c_p = V_{\text{sr}} \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 40 / 1000 \text{ g/dm}^3 \cdot V_{\text{NaOH}}$
- ilość NaOH w analizowanej próbce [mg]
 $m_{\text{NaOH}} = V_{\text{sr}} \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 40$

Wzór sprawozdania:

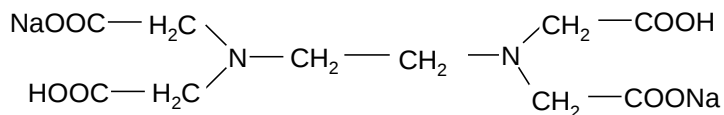
OZNACZANIE WODOROTLENKU SODU METODĄ MIARECZKOWANIA ALKACYMETRYCZNEGO

L.p.	Objętość titranta (0,1m HCl), zużyta na zmiareczkowanie	Ilość analitu (NaOH)
1.	$V_1 =$	$V_{\text{NaOH}} [\text{cm}^3] =$
2.	$V_2 =$	$c =$
3.	$V_3 =$	$m_{\text{NaOH}} [\text{mg}] =$
4.	$V_{\text{sr}} [\text{cm}^3] =$	$c_p =$

KOMPLEKSOMETRIA

Analiza miareczkowa, zwana kompleksometrią opiera się na reakcjach chemicznych, w wyniku których powstają związki kompleksowe. Inne metody, opierające się na powstawaniu kompleksów to fotokolorymetria, omówiona w rozdziale Analiza instrumentalna. Kompleksometria daje możliwość oznaczenia metodami bezpośrednimi i pośrednimi bardzo wielu pierwiastków układu okresowego z wyjątkiem gazów szlachetnych oraz azotu, antymonu, berylu, boru i krzemu a także Se, Te i Po. Są to metody, w których używa się mianowanych roztworów związków kompleksowych.

Podstawowym odczynnikiem w tej metodzie jest sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (H_2YNa_2 - nazwa zwyczajowa to wersenian dwusodowy), znanego też jako EDTA lub komplekson III o następującym wzorze:



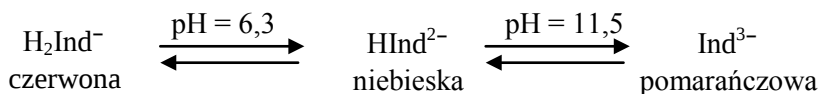
W kompleksometrii z użyciem EDTA stosuje się głównie miareczkowanie proste.

Po wprowadzeniu do badanego roztworu odpowiednich środków maskujących i ustaleniu pH na właściwym poziomie dodaje się wskaźnika kompleksometrycznego i miareczkuje mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu. Miareczkowanie odwrotne stosuje się w przypadku oznaczania metali, których kompleksy z EDTA tworzą się powoli, gdy nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika do miareczkowania bezpośredniego lub gdy oznaczany metal mógłby strącać się przy pH wymaganym przy miareczkowaniu bezpośrednim.

Przykładem oznaczeń, wykorzystujących reakcje kompleksowania, jest oznaczenie sumarycznej zawartości jonów wapnia i magnezu w wodzie, zwane twardością ogólną, zgodna z obowiązującą normą PN-ISO 6059:1999. Metodę można stosować do oznaczenia twardości ogólnej w wodzie i ściekach.

Twardość ogólną oznacza się kompleksometrycznie wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Do próbki badanej wody wprowadza się roztwór wersenianu dwusodowego, który ma właściwości kompleksometrycznego wiązania różnych jonów metali (kationów). Między innymi wersenian tworzy związki kompleksowe z kationami wapnia i magnezu.

Czerń eriochromowa T zachowuje się jak wskaźnik alkacymetryczny. Zależnie od wartości pH roztworu wskaźnik dysocjuje, występując w trzech zabarwionych postaciach.



W roztworach kwaśnych wskaźnik ma barwę czerwoną, w silnie alkalicznych – pomarańczową, a w zakresie pośrednim przy pH 7 – 11 niebieską.

Jony wapnia i magnezu w roztworze wodnym w pH około 10 zmieniają niebieskie zabarwienie czerni eriochromowej T tworząc z nią związek kompleksowy o zabarwieniu czerwonym. Kompleks ten jest mniej trwały niż z wersenianem dwusodowym. Przy miareczkowaniu, po związaniu wszystkich jonów wapnia i magnezu przez wersenian, wskaźnik zostaje uwolniony z uprzednio powstałych związków kompleksowych, co prowadzi do zmiany barwy roztworu z czerwonej na niebieską. Zmiana zabarwienia miareczkowanego roztworu jest wyraźna jedynie w obecności dostatecznej ilości jonów magnezowych.

Na wyrazistość końcowego punktu miareczkowania (PR) ma wpływ odczyn próbki, i wzrasta wraz ze wzrostem jej pH. Przy zbyt wysokim pH, może wystąpić jednak wytrącanie węglanu wapnia lub wodorotlenku magnezu. Ponadto barwnik stosowany jako wskaźnik w bardzo alkalicznym pH zmienia swe zabarwienie. Przyjęty odczyn pH ok. 10,0 zapewnia wystarczająco dobry przebieg oznaczania. Samo miareczkowanie nie powinno trwać dłużej niż 5 min ze względu na możliwość wytrącania się węglanu wapnia.

Przy oznaczaniu określonego składnika inne składniki mogą reagować podobnie z dodawanym odczynnikiem. Podobnie jest podczas oznaczania twardości wody i w uzyskaniu prawidłowych wyników, przeszkadzają: wysoka mętność wody, znaczne ilości substancji organicznych, wodorowęglany i węglany (tzw. zasadowość wody) oraz jony żelaza(II) i (III), manganu, cynku, glinu, ołowiu, cyny, miedzi. Ortofosforany wytrącają wapń w wysokich pH, stosowanych podczas oznaczania, w postaci trudno rozpuszczalnego $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. W oznaczaniu przeszkadzają też stront i bar. Silnie mętne próbki wody należy przesączyć przed wykonaniem oznaczania.

Wpływ zasadowości, która powoduje niewyraźne przejście barwy w punkcie końcowym miareczkowania, usuwa się przez zneutralizowanie próbki kwasem. Substancje organiczne powodują również nieostre przejście zabarwienia w punkcie końcowym miareczkowania oraz powrót po 2-3 min od zakończenia miareczkowania do pierwotnego czerwonego zabarwienia próbki. Niepożądany wpływ substancji organicznych usuwa się przez odparowanie na łaźni wodnej próbki wody badanej do sucha i wyprażenie suchej pozostałości w 550°C . Pozostałość po prażeniu należy rozpuścić w 10 cm^3 roztworu kwasu solnego $1 + 1$ i dopełnić wodą destylowaną w kolbie miarowej do pierwotnej objętości.

Jeżeli w badanej wodzie znajdują się jony baru i strontu, są one oznaczane jako składniki twardości. Wpływ pozostałych jonów metali przeszkadzających usuwany jest przez dodanie do próbki wody badanej specjalnych odczynników, które maskują powstające związki kompleksowe tych metali z wersenianem sodu. Siarczek sodu usuwa wpływ przeszkadzający cynku, kobaltu, manganu (II), glinu, kadmu, miedzi (II), niklu (II), ołowiu (II) i żelaza (III). Dodatek roztworu siarczku sodu do badanej wody usuwa również przeszkadzający wpływ polifosforanów. Roztwór chlorowodoru hydroksylaminy lub trietanolaminy maskuje niepożądany wpływ kationu miedzi (II) oraz kationu żelaza (III) i glinu.

Oznaczanie tylko zawartości wapnia w wodzie może być wykonane bezpośrednio za pomocą wersenianu, jeżeli jej próbka osiągnie odpowiednio wysokie pH, w granicach $12 \div 13$. Wówczas występuje prawie całkowite wytrącenie magnezu pod postacią wodorotlenku. Jednocześnie używany jest wskaźnik, mureksyd lub kalceina, który reaguje tylko z jonami wapnia. Zmienia on swoje zabarwienie w momencie, gdy cała ilość jonów wapnia przechodzi w związek kompleksowy z wersenianem.

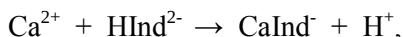
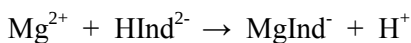
Metody tej nie należy stosować w przypadku obecności jonów metali: cynku, glinu, kadmu, kobaltu, miedzi, niklu i żelaza. Należy unikać również mętności powyżej 20 mg/dm^3 oraz węglanów i wodorowęglanów w ilości powyżej 6 mval/dm^3 , w obecności, których końcowy punkt miareczkowania jest niewyraźny. Niepożądana jest również obecność substancji organicznych, których ujemny wpływ zaznacza się nieostrym przejściem barwy czerwonej w niebieską w PR oraz ponownym barwieniem się miareczkowanego roztworu na kolor czerwony po upływie 2-3 min od momentu zakończenia miareczkowania.

8.3. ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE TWARDOŚCI OGÓLNEJ WODY

Cel ćwiczenia.

Zdobycie praktycznej umiejętności posługiwania się sprzętem do miareczkowania. Poznanie podstawowych cech wody naturalnej – zasadowości i twardości oraz jej wpływu na procesy chemiczne w przypadku zastosowania do celów technologicznych. Poznanie metody oznaczania twardości wody w próbkach środowiskowych lub technologicznych.

W trakcie analizy w wyniku reakcji wskaźnika jonami wapnia i magnezu tworzą się kompleksy o barwie czerwonej :



podczas miareczkowania z EDTA, powstają z nim silniejsze związki kompleksowe, a w PR wolny wskaźnik zabarwia roztwór na kolor niebieski:



Jeżeli w badanej wodzie znajdują się jony baru i strontu są one oznaczane jako składniki twardości. W celu wyeliminowania wszystkich innych możliwych substancji przeszkadzających w toku postępowania analitycznego, należy zobojętnić zasadowość badanej wody oraz dodać roztwory służące do maskowania wpływu tych substancji.

Wykonanie oznaczenia.

Do kolby stożkowej odmierzyć 50 cm³ wody badanej, (w razie potrzeby przesączonej, jeżeli woda jest mętna i oznaczonej zasadowości wg zadania 8.2.). Próbkę wody należy dopełnić wodą destylowaną do ok. 100 cm³.

Do odmierzonej próbki wody dodać taką ilość 0,1 M roztworu kwasu solnego jaką zużyto do oznaczania ogólnej zasadowości wody (równoważną w stosunku do objętości próbki), oraz 0,5 cm³ nadmiaru tego kwasu. Następnie ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymywać w tym stanie 1 min. Ostudzić zawartość kolby do ok. 20°C. Dodać 10 cm³ roztworu buforowego o pH = 10, a następnie 5 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i 0,5 cm³ roztworu siarczku sodu oraz ok. 0,1 g (szczyptę) wskaźnika czerni eriochromowej T. Natychmiast miareczkować 0,01 M roztworem wersenianu sodu (EDTA) do zmiany zabarwienia z czerwonego na niebieskie.

Pod koniec miareczkowania, gdy już pojawi się zabarwienie fioletowe roztworu, należy dodawać roztwór wersenianu ostrożnie po kropli i za każdym razem mieszać energicznie zawartość kolby. Miareczkowanie nie powinno

trwać dłużej niż 5 min od chwili dodania wskaźnika. Jeżeli po 2 ÷ 3 min barwa miareczkowanej próbki nie ulegnie zmianie, należy miareczkowanie uznać za zakończone. Odczytać na podziałce biurety ilość EDTA (a), użytą do uzyskania punktu równoważnikowego. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie a wynik określić jako średnia arytmetyczna.

Obliczanie i podawanie wyników.

Twardość badanej wody obliczyć wg wzoru:

$$X_1 = \frac{a \cdot 0,02 \cdot 1000}{V} \text{ mval/dm}^3$$

gdzie: X_1 – twardość ogólna (zawartość jonów wapnia i magnezu) [mval/dm³],
 a – objętość 0,01 M roztworu wersenianu użyta do zmiareczkowania próbki wody [cm³],
 V – objętość próbki wody użytej do oznaczania [cm³],
 0,02 – współczynnik przeliczeniowy określający ilość wapnia i magnezu odpowiadającą 1 cm³ 0,01 M roztworu wersenianu sodu [mval].

Przykład obliczenia.

Na zmiareczkowanie 100 cm³ wody zużyto średnio $V_{sr} = 2,5$ cm³ 0,1M HCl wobec metyloranzu. Natomiast podczas oznaczania twardości ogólnej próbki wody o objętości 50 cm³, zużyto średnio 12,5 cm³ EDTA.

Zasadowość ogólna wynosi: $Z_{og.} = 2,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 / 100 \text{ cm}^3 = 0,0025 \text{ mol/dm}^3 = 2,5 \text{ mmol/dm}^3 = 2,5 \text{ mval/dm}^3$

Twardość ogólna wynosi: $T_{og} = 12,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,02 \cdot 1000 / 50 \text{ cm}^3 = 5,0 \text{ mval/dm}^3 = 2,5 \text{ mmol/dm}^3 = 250 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$

1 mval = 0,5 mmol Ca²⁺ a masa molowa CaCO₃ wynosi 100 mg/mmol.

Wzór sprawozdania:

OZNACZANIE TWARDOŚCI OGÓLNEJ WODY

Objętość titrantu zużyta na zmiareczkowanie [cm ³]		Oznaczenie	
0,1 M HCl	$V =$	Zasadowość og. mmol/dm ³	$Z_{og.} =$
0,01M EDTA	$a_1 =$		
	$a_2 =$	Twardość w mval/dm ³	$T_{og.} =$
	$a_3 =$	Twardość w mmol/dm ³	$T_{og.} =$
	$a_{sr} =$	Twardość w mgCaCO ₃ /dm ³	$T_{og.} =$

PRECYPITOMETRIA - MIARECZKOWANIE STRĄCENIOWE

Miareczkowa analiza strąceniowa polega na wydzielaniu oznaczanej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu o ściśle określonym składzie, przy użyciu mianowanego roztworu odpowiedniego odczynnika. Powstający osad powinien szybko powstawać i opadać na dno naczynia. Ilość oznaczanego składnika oblicza się na podstawie objętości roztworu mianowanego, zużytego do momentu całkowitego wytrącenia osadu. Aby stwierdzić koniec miareczkowania, stosuje się odpowiedni wskaźnik, właściwy dla danego oznaczenia.

Decydującą rolę w tego typu oznaczeniach odgrywa rozpuszczalność tworzącego się osadu, ponieważ ilość wprowadzonego odczynnika musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego. Z tego powodu w oznaczeniach wytrąceniowych znajdują zastosowanie tylko takie reakcje, w których tworzą się osady praktycznie nierozpuszczalne. Patrz rozdział „Roztwory wodne”. Inaczej jest w analizie wagowej, gdzie można zmniejszyć rozpuszczalność osadu, a więc i ilość oznaczanej substancji pozostałej w roztworze, przez dodanie nadmiaru odczynnika wytrącającego.

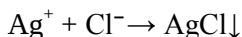
Największe znaczenie praktyczne, oprócz oznaczania jonów chlorkowych, metodą strąceniową ma oznaczanie Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , PO_4^{3-} i Ag^+ .

Jako roztwór strącający, stosuje się najczęściej azotan(V) srebra AgNO_3 , a rodzaj takiej analizy nazywa się **argentometrią** (łac. *argentum* – srebro), polega na tworzeniu się trudno rozpuszczalnych soli srebra, np. AgCl , AgI , AgSCN . Stosuje się też inne sole tworzące osady np. azotan(V) rtęci(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ a metoda nosi nazwę - **merkurometria**.

Do oznaczania np. chlorków w roztworze wodnym mogą być stosowane dwie metody:

- argentometryczna (*Mohra*),
- merkurometryczna.

Podczas oznaczania zawartości jonów chlorkowych metodą argentometryczną tworzy się prawie nierozpuszczalny osad chlorku srebrowego, wg reakcji:



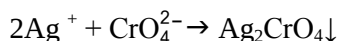
W ten sposób tworzy się nowa faza stała i jony Cl^- usuwane są ze środowiska reakcji razem z dodawanymi jonami srebrowymi. W PR osad przestaje się wytrącać i pojawia się nadmiar jonów srebrowych, który można wykryć w różny sposób. Taki schemat oznaczenia komplikuje się szeregiem procesów, z których najważniejszymi są :

- odwracalność nieznaczna reakcji (otrzymywany osad pozostaje w stanie równowagi ze swoimi jonami w roztworze),
- tworzenie się roztworów koloidalnych,
- zanieczyszczenie osadów wskutek adsorpcji.

Wszystkie te zjawiska należy uwzględnić podczas określania punktu równoważnikowego.

Jako przykład zostanie dokładnie omówiony proces miareczkowania chlorków azotanem(V) srebra(I) metodą Mohra.

Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu roztworu chlorków, o pH $6,5 \div 10$, azotanem srebra wobec chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4), jako wskaźnika. Chlorki wytrącają się w postaci, praktycznie biorąc, nierozpuszczalnego białego osadu $AgCl$ (iloczyn rozpuszczalności $AgCl$ wynosi $1,8 \cdot 10^{-10}$). Po wytrąceniu wszystkich chlorków, jony srebra reagują z CrO_4^{2-} i strącają brunatny osad chromianu srebra, co jest wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania - **PK**.



Oznaczeniu przeszkadzają kwasy, zasady, również wysoka barwa oznaczanego roztworu. Ortofosforany przeszkadzają powyżej 25 mg/dm^3 , strącając fosforan srebra. Zawartość żelaza powyżej 10 mg/dm^3 maskuje końcowy punkt miareczkowania. Przeszkadzają również siarczki, tiosiarczany i siarczyny.

Czynniki przeszkadzające można wyeliminować w sposób następujący: zalkalizować próbkę wobec fenoloftaleiny 1 M roztworem wodorotlenku sodu, dodać 1 cm^3 30% H_2O_2 , wymieszać, po czym zubożyć 1 M kwasem siarkowym. Jeżeli woda ma wysoką barwę, należy dodać do 100 cm^3 próbki 3 cm^3 zawiesiny $Al(OH)_3$, wymieszać, pozostawić do opadnięcia osadu, przesączyć, przemyć i przesącz połączony z wodą przemylającą użyć do badania.

8.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE – OZNACZANIE JONÓW CHLORKOWYCH METODĄ MOHRA

Cel ćwiczenia.

Oznaczanie chlorków w inżynierii materiałów budowlanych jest bardzo częste, w przypadku oceny wody zarobowej jak też ze względu na określenie agresywności środowiska pracujących budowli. Dlatego zasadne jest zapoznanie studenta z prawami, zjawiskami i reakcjami zachodzącymi podczas analizy strąceniowej, nauczenie go wykorzystywania tej metody w podstawowych oznaczeniach objętościowych i związanych z tym obliczeń, a także poprawnego zapisywania wzorów chemicznych związków i osadów powstających w trakcie analizy.

Wykonanie ćwiczenia.

Odmierzyć do kolby stożkowej 100 cm^3 próbki lub mniejszą ilość rozcieńczoną do 100 cm^3 . Jeśli trzeba usunąć czynniki przeszkadzające, to znaczy postępować jak podano wyżej.

Oznaczanie wykonać w zakresie pH $6,5 \div 10$. Gdy pH próbki wykracza poza ten zakres, należy odczyn skorygować, stosując 1M kwas siarkowy lub wodorotlenek sodu. Następnie dodać 1 cm³ 5%-owego roztworu K₂CrO₄. Miareczkować mianowanym roztworem AgNO₃ o stężeniu 0,01M do zmiany zabarwienia z zielonkawożółtego na żółtawoczerwone. Miareczkować w podobny sposób próbkę kontrolną z wodą destylowaną (w wodzie destylowanej również mogą być obecne chlorki), przy użyciu tych samych ilości odczynników. Zużycie roztworu AgNO₃ na próbkę kontrolną wynosi zazwyczaj $0,2 \div 0,3$ cm³.

Obliczanie i podawanie wyników.

Stężenie chlorków w mol/dm³ obliczyć wg wzoru:

$$c \text{ Cl}^- = \frac{(a - b) \cdot c \cdot 1000}{V}$$

gdzie: c – miano roztworu (dokładne stężenie) AgNO₃,

a – objętość roztworu AgNO₃ zużyta na zmiareczkowanie próbki [cm³],

b – objętość roztworu AgNO₃ zużyta na zmiareczkowanie próbki kontrolnej [cm³],

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania [cm³].

Obliczenia:

- stężenie molowe roztworu jonów chlorkowych:

$$c = V_{\text{sr}} \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 / V_{\text{próbki}}$$

- ilość Cl⁻ w analizowanej próbce w mg (masa molowa Cl = 35,5g/mol):

$$m_{\text{Cl}^-} = V_{\text{sr}} \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 35,5 \text{ g/mol}$$

- stężenie procentowe Cl⁻ w roztworze, przy założeniu, że gęstość roztworu wynosi 1000g/dm³:

$$c_p = V_{\text{sr}} \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 35,5 \cdot 100\% / 1000 \text{ g/dm}^3 \cdot V_{\text{próbki}}$$

Wzór sprawozdania:

OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ MOHRA

Objętość titranta (0,1 M AgNO ₃) zużyta na zmiareczkowanie	Ilość analitu (chlorków Cl ⁻)
$V_1 =$	$V_{\text{próbki}} [\text{cm}^3] =$
$V_2 =$	$c \text{ Cl}^- [\text{mol/dm}^3] =$
$V_3 =$	$m_{\text{Cl}^-} [\text{mg}] =$
$V_{\text{sr}} [\text{cm}^3] =$	$c_p \% =$

8.5. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CHLORKU SODU I WAPNIA W ODLADZAJĄCEJ MIESZANCE DROGOWEJ

Celem ćwiczenia jest poznanie sposobu oznaczenia składu ilościowego próbki mieszanki odladzającej z wykorzystaniem metod analizy miareczkowej. Pogłębienie wiedzy z zakresu koligatywnych właściwości roztworów wodnych (patrz rozdział 3.9.) i ich praktyczne wykorzystanie w przemyśle budownictwa drogowego (tabela 8.2.).

Tabela 8.2. Dawki jednostkowe materiałów chemicznych do posypywania zapobiegawczego oraz likwidacji cienkich warstw lodu i śniegu na drogach wg ogólnych specyfikacji technicznych (OST)

Lp.	Rodzaj działalności i stan nawierzchni	Temp. [°C]	Sól kamienna [g/m ²]	Sól drogowa [g/m ²]	NaCl z CaCl ₂ 4:1 lub 3:1 [g/m ²]	NaCl z CaCl ₂ 2:1 [g/m ²]
1	Zapobieganie powstaniu: gołoledzi, lodowicy, szronu.	do -2	do 15	do 15	-	-
		-3 ÷ -6	15 - 20	5 - 20	-	-
		-7 ÷ -10	-	20 - 30	do 15	-
		< -10	-	-	15 - 20	-
2	Zapobieganie przy- marzaniu śniegu do nawierzchni	do -2	do 10	do 10	-	-
		-3 ÷ -6	10 -15	10 - 15	-	-
		-7 ÷ -10	-	15 - 20	do 15	-
		< -10	-	-	15 - 20	-
3	Likwidacja: gołoledzi, szronu, cienkich warstw ubitego lub zlodowaciałego śniegu, pozostałości świeżego opadu śniegu po przejściach pługów	do -2	do 20	do 20	-	-
		-3 ÷ -6	20 -25	20 - 25	-	-
		-7 ÷ -10	-	25 - 30	do 20	-
		< -10	-	-	20 - 30	ok. 25

Tzw. sól drogowa powinna spełniać wymagania aktualnie obowiązującej normy. Zalecany jest następujący skład soli drogowej: 96% NaCl (soli) + 2,5% CaCl₂ (chlorku wapnia) + 0,2% K₄Fe(CN)₆ (żelazocyjanku potasowego, dodawanego w celu zapobiegania zbrylaniu soli).

Wykonanie ćwiczenia.

Odważyć z dokładnością do 0,001 g ok. 1 g otrzymanej próbki badanej mieszanki do zlewki 250 ml, dodać 100 cm³ wody destylowanej, 1 cm³ stężonego kwasu azotowego i zagotować do wrzenia. Lekko ostudzić i zobojętnić, dodając po kropli roztwór wodorotlenku sodu (wobec kropli czerwieni metylowej do zmiany zabarwienia z czerwonej na żółtą).

Po skoagulowaniu wytrąconego osadu przesączyć do kolby miarowej 250 cm³ przez grubo porowaty sączek (miękki) z bibuły. W przesączu oznaczać jony wapnia metodą kompleksometryczną z EDTA i jony chlorkowe metodą strąceniową metodą Mohra.

1. Oznaczanie jonów wapnia metodą kompleksometryczną

Odczynniki:

EDTA, mianowany roztwór o stężeniu ok. 0,01 M,

wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 1M,

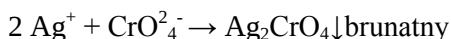
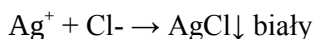
kalces, wskaźnik kompleksometryczny.

Sposób wykonania

Z przesączu w kolbie, przenieść za pomocą pipety jednomiarowej, po 25 cm³ roztworu do 3 kolbek stożkowych a 300 cm³, dodać cylindrem 5 cm³ roztworu wodorotlenku sodu, 5 cm³ tróchloroaminy, szczyptę kalcesu i miareczkować do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieskie. Obliczyć zawartość jonów wapnia (w mg) w kolbie, a następnie procentowy udział chlorku wapnia w mieszaninie drogowej.

2. Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Oznaczeniu przeszkadzają jony żelaza(III), muszą więc być usunięte z roztworu przez wytrącenie w postaci wodorotlenku. Zachodzą reakcje:



Odczynniki

AgNO₃, mianowany roztwór o stężeniu ok. 0,025 M,

chromian potasu, 5% roztwór (wskaźnik),

woda destylowana nie zawierająca chlorków.

Sposób wykonania

Do trzech kolbek stożkowych pobrać po 25 cm³ roztworu, dodać 1cm³ roztworu chromianu potasu i miareczkować roztworem AgNO₃ do powstania brunatnego zabarwienia. Obliczyć zawartość jonów chlorkowych (w mg) w kolbce. Uwzględniając oznaczoną w miareczkowaniu kompleksometrycznym ilość chlorku wapnia, obliczyć ilość chlorku sodu w badanej próbce.

Przykład obliczeń

Masa próbki mieszanki drogowej wynosi 0,97 g

Na oznaczanie jonów wapnia w trzech 25 cm³ porcjach odmierzonego roztworu zużyto odpowiednio 15,2, 15,0 i 14,9 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,01 M. Jony wapnia reagują z EDTA w stosunku 1:1, tak więc można zapisać (n_i – ilość substancji i w mmolach):

$$n_{\text{CaCl}_2} = n_{\text{Ca}} \text{ (mmol)} = n_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \text{ (mmol/cm}^3\text{)} \cdot V_{\text{EDTA}} \text{ (cm}^3\text{)}$$

Z wyników miareczkowania obliczono średnią objętość EDTA:

$V_{\text{sr}} = (15,2; 15,0 \text{ i } 14,9) / 3 = 15,03 \text{ cm}^3$, oraz liczbę mmol chlorku wapnia:

$$n_{\text{CaCl}_2} = 0,01 \cdot 15,03 = 0,150 \text{ mmol}$$

W całej kolbie (badanej próbce) jest więc:

$$0,150 \cdot (250/25) = 1,50 \text{ mmol chlorku wapnia.}$$

Po obliczeniu masy 1 mmola chlorku wapnia (Tablica I)

($M_{\text{CaCl}_2} = 110,99 \text{ mg/mmol}$), otrzymuje się:

$$1,50 \text{ mmol} \cdot 110,99 \text{ mg/mmol} = 166,48 \text{ mg CaCl}_2.$$

Procentowa zawartość CaCl_2 w mieszance drogowej wynosi:

$$166,48 \text{ mg} \cdot 100\% / (0,97 \text{ g} \cdot 1000 \text{ mg/g}) = 17,16\%$$

Na podstawie miareczkowania argentometrycznego i oznaczonej ilości CaCl_2 oblicz procentową zawartość NaCl pamiętając, że:

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{NaCl}} + 2 \cdot n_{\text{CaCl}_2}$$

9. ANALIZA INSTRUMENTALNA

Techniki instrumentalne są obecnie powszechnie stosowane, ponieważ charakteryzują się wysoką czułością i są szybsze niż metody klasyczne. Niektóre z nich umożliwiają jednoczesne oznaczanie nawet kilkudziesięciu pierwiastków występujących w jednej próbce. Poza tym cały czas intensywnie się rozwijają, są zatem coraz dokładniejsze a aparatura w nich wykorzystywana prostsza w obsłudze. Mimo licznych zalet, są też utrudnienia w odpowiednim przygotowaniu próbek do badań. Wysoki koszt aparatury i konieczność posiadania odpowiednich wzorców analitycznych powoduje, że w niektórych przypadkach analiza metodami instrumentalnymi jest nieopłacalna lub wręcz niemożliwa.

W procesie analitycznym stosowane przyrządy i urządzenia, służące do celów pomiarowych, nazywają się instrumentami analitycznymi.

Analityczne przyrządy pomiarowe dzielą się na podstawowe grupy:

- spektrometry – oparte na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z cząsteczkami, atomami, elektronami, jądrami atomowymi;
- aparatura elektrochemiczna – gdzie dokonuje się pomiaru wielkości elektrycznych (np. napięcie i natężenie prądu, opór elektryczny), które towarzyszą reakcjom elektrodowym w elektrolitach i procesom zachodzącym między elektrodami;
- chromatografy,
- aparatura do pomiarów termometrycznych.

Techniki analityczne stosowane w analizie instrumentalnej.

- **Optyczne** (spektroskopia).
- **Elektrochemiczne** - pehametria, selektywne elektrody membranowe, polarografia i metody pokrewne, konduktometria, potencjometria, elektrograwimetria.
- **Chromatograficzne** (rozdzielcze).
- **Spektrometria masowa** i techniki łączone: chromatografia gazowa – spektrometria masowa (GCMS).
- **Radiometryczne**.
- **Termoanalityczne**.

9.1. METODY ANALITYCZNE

Metody badań analitycznych można podzielić na:

- bezwzględne (absolutne) nie wymagające wzorcowania,
- porównawcze (względne) wymagające kalibracji względem znanych wzorców.

Większość metod analitycznych należy do porównawczych a te dzielą się na:

- krzywej kalibracyjnej,
- dodawaniu wzorca,
- zastosowaniu wzorca wewnętrznego.

9.1.1. Metoda krzywej kalibracyjnej

W przeważającej części metod oznaczania, mierzony parametr jest funkcją liniową stężenia analitu:

$$Y = mc + b$$

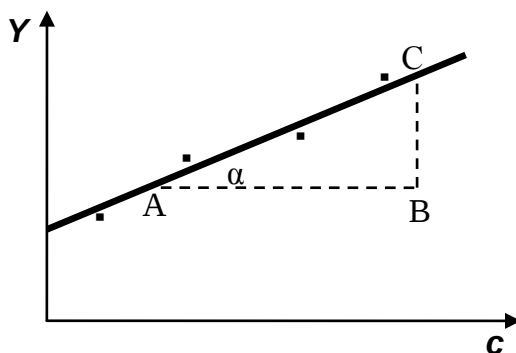
gdzie: Y – wielkość mierzona (sygnał analityczny),

c – stężenie analitu,

b – wartość stała,

m – współczynnik proporcjonalności.

Współczynnik proporcjonalności m jest to współczynnik kierunkowy prostej: $m = BC/AB = \tan \alpha$, (rys. 9.1.) i określa czułość metody; im większe zmiany wartości mierzonej Y na jednostkę stężenia c , tym większa jego wartość i tym wyższa czułość metody. Metody o małym kącie nachylenia krzywych kalibracyjnych nie są przydatne do celów analitycznych.

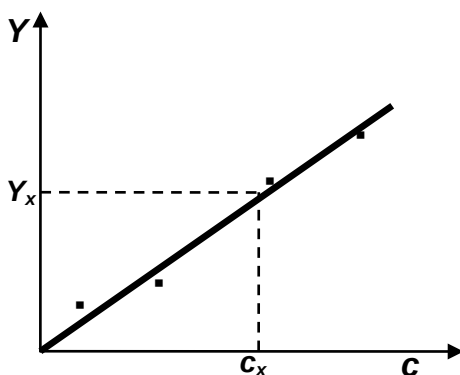


Rys. 9.1. Krzywa kalibracyjna $Y = mc + b$

Procedura pomiaru w metodzie krzywej kalibracyjnej

- Przygotować serie roztworów wzorcowych (szereg roztworów o znanych stężeniach substancji analizowanych c_i oraz tzw. ślepą próbę c_0 - roztwór, w którym są wszystkie składniki roztworów wzorcowych **z wyjątkiem analitu**).
- Zmierzyć wartość sygnału analitycznego Y_i dla każdego roztworu wzorcowego.
- Zmierzyć wartość sygnału Y dla wszystkich analizowanych próbek.

- Wykreślić krzywą kalibracyjną ($Y = f(c_i)$ – Rys. 9.2.)
- Wyznaczyć stężenie analizowanej próbki (c_x). Wartość Y_x dla próbki badanej, nanosi się na krzywą kalibracyjną i odczytuje stężenie lub oblicza z równania prostej.



Rys. 9.2. Krzywa kalibracyjna $Y = m \cdot c$

Wadą tej metody jest wąski zakres liniowości i wpływ matrycy próbek, tj. wartości m i b są różne dla wzorców i dla próbek.

9.1.2. Metoda dodawania wzorca

Uwaga: Wynikiem dodania wzorca jest także zmiana objętości roztworu próbki badanej, stąd należy pamiętać aby skorygować stężenia.

Procedura pomiaru

- Zmierzyć wartość sygnału analitycznego (Y) dla badanej próbki (Y_i).
- Do próbki dodać znaną ilość wzorca i powtórnie przeprowadzić pomiar wartości Y (Y_i).
- Sygnał analityczny się zmienia a wielkość zmiany ($Y_2 - Y_1$) jest proporcjonalna do ilości dodanego wzorca.

9.1.3. Metoda wzorca wewnętrznego, tj. substancji nie będącej analitem

Najczęściej stosowana w analizie chromatograficznej, ze względu na mnogość operacji wykonywanych na próbce, w czasie których może nastąpić pewna jej utrata. Metoda polega na dodaniu do badanej próbki określonej ilości wzorca, który powinien mieć właściwości maksymalnie zbliżone do substancji badanej. Mierzy się wartość sygnału analitycznego analitu w stosunku do sygnału analitycznego wzorca, co pozwala wyeliminować niekorzystny wpływ czynników, które w podobny sposób wpływają na zachowanie się obu substancji.

9.2. SPEKTROMETRIA

Spektrometria zajmuje się rejestracją i pomiarami efektów wytwarzania bądź oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z badaną materią.

Spektroskopia to dziedzina analityki, obejmująca metody badania materii przy użyciu promieniowania, które może być w danym układzie wytworzone (emisja) lub może z tym układem oddziaływać (absorpcja).

Najstarszą tego typu techniką, już rzadziej stosowaną, jest kolorymetria. Technika ta polega na pomiarze natężenia promieniowania światła widzialnego. To właśnie ona zapoczątkowała rozwój innych, bardziej nowoczesnych metod spektroskopii atomowej. Zaliczamy do nich między innymi emisyjną spektrometrię atomową (AES), która koncentruje się na rejestrowaniu w odpowiedni sposób promieniowania wysyłanego przez analit, czyli atomy wzbudzonych pierwiastków zawartych w próbce.

Inną tego typu techniką analizy jest absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS), w której mierzona jest ilość pochłanianego promieniowania o danej długości fali przez atomy poszczególnych pierwiastków znajdujące się w próbce. Przyrządy wykorzystywane do badań w obu tych metodach to kolorymetry, jeśli mamy do czynienia z wizualnym obserwowaniem rozłożonego promieniowania świetlnego (widma) lub spektrometry w przypadku fotoelektrycznego rejestrowania widma. W obu technikach analizy można wykorzystywać te same urządzenia, które przed użyciem muszą być odpowiednio konfigurowane. Metoda, która łączy zarówno metodę emisyjną jak i absorpcyjną, nazywana jest fluorescencyjną spektrometrią atomową (AFS). Analiza wykonywana w ten sposób wymaga dodatkowego wyposażenia do spektrometru lub innego specjalistycznego urządzenia. Ostatnio często stosowane techniki analizy chemicznej to bardzo skuteczne metody, wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie. Szerokie zastosowanie w analizie materiałów mają metody dyfrakcji promieniowania X oraz metody fluorescencji rentgenowskiej.

Metody wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie oraz wiele innych technik instrumentalnych, na przykład absorpcyjna spektrometria atomowa, mogą być używane jako alternatywne metody analizy chemicznej do oznaczania różnych składników niektórych materiałów budowlanych (na przykład cementów) pod warunkiem odpowiedniego wzorcowania. Czynność ta powinna być prowadzona za pomocą metod wzorcowych lub zaakceptowanych międzynarodowych materiałów wzorcowych o znanych zawartościach analitu i posiadających odpowiedni certyfikat.

Oddziaływanie promieniowania na materię zależy od jej właściwości. Zaabsorbowane przez materię promieniowanie powoduje zmiany jej energii wewnętrznej; rotacji, oscylacji oraz stanów energetycznych elektronów w atomach czy cząsteczkach.

Absorpcja promieniowania o częstotliwości ν oznacza, że cząsteczki obecne w próbce pochłaniają kwanty energii $h\nu$, a zatem zwiększają swoją energię o ΔE :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = nh\nu$$

gdzie: h – stała Plancka,

$\nu = c / \lambda$, c – prędkość światła [cm/s],

λ – długość fali, cm, $1/\lambda$ = liczba falowa [cm⁻¹],

n – liczba kwantów.

Według teorii fotonowej Alberta Einsteina, $h\nu$ wiąże z falą elektromagnetyczną o danej częstotliwości, pewien rodzaj cząstki zwanej fotonem, niosącej najmniejszy, niepodzielny kwant energii fali.

Kryteria podziału spektroskopii

- Ze względu na składniki materii, których dotyczą badane przemiany można wyróżnić spektroskopie:
 - jądrową,
 - atomową,
 - cząsteczkową.
- Ze względu na zmiany energii między promieniowaniem i materią:
 - absorpcyjną – zwiększenie energii układu w wyniku pochłaniania promieniowania,
 - emisyjną – oddanie części energii przez układ drogą emisji promieniowania.
- Ze względu na wielkość fotonu, który jest pochłaniany lub emitowany (wg. zakresu promieniowania)
 - spektroskopia rentgenowska,
 - spektroskopia optyczna,
 - radiospektroskopia: mikro, krótko i długofalowa.

9.2.1. Spektrofotometria absorpcyjna

Spektrofotometria absorpcyjna jest jedną z najszerzej stosowanych metod optycznych. Wykorzystuje selektywną absorpcję promieniowania świetlnego przez roztwór badanej substancji.

Ze względu na wykorzystywany zakres widma rozróżnia się:

- spektrofotometrię w nadfiolecie (UV) (200-380 nm),
- spektrofotometrię w świetle widzialnym, inaczej kolorymetrię (VIS) (380-780 nm),
- spektrofotometrię w podczerwieni (IR) (1-16 μ m).



Fot 9.1. Spektrofotometr UV VIS

9.2.2. Kolorymetria

Jest to metoda analizy ilościowej oparta na selektywnej absorpcji (pochłanianiu) widzialnego promieniowania świetlnego przez roztwór badanej substancji. Jest to technika analityczna określania stężenia roztworów barwnych za pomocą wizualnego porównania intensywności barwy roztworu badanego z intensywnością barwy wzorca. W kolorymetrii wykorzystuje się liniową zależność absorpcji promieniowania widzialnego od stężenia roztworu (prawo Lamberta-Beera). Uważana jest za metodę prostą, szybką i dokładną. Miniaturowe podręczne zestawy kolorymetryczne z tabelami barw wykorzystywane są w warunkach polowych (medycyna, rolnictwo, skażenia środowiska, badanie żywności). Powszechnie stosowane są metody kolorymetryczne do szybkiego oszacowania odczynu (pH) roztworów za pomocą wyskalowanych papierków wskaźnikowych.

Wyróżnić można kilka rodzajów metod kolorymetrycznych:

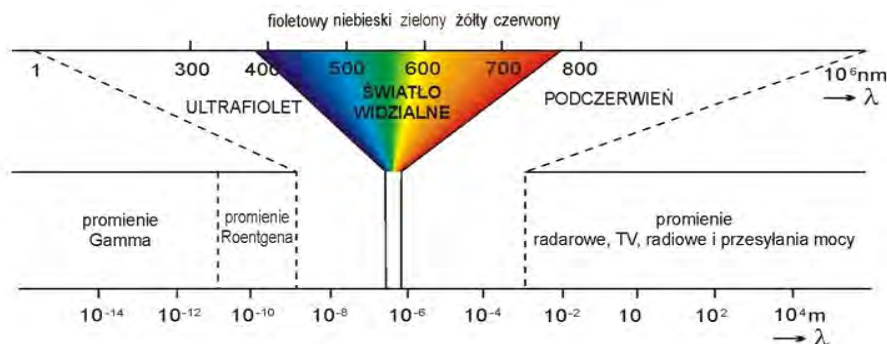
- metoda serii wzorców - próbkę badaną porównuje się z zestawem wzorców w naczyniach kolorymetrycznych, zawierających roztwory badanej substancji w określonych stężeniach lub ze skalą barw we wzorniku;
- miareczkowanie kolorymetryczne - do odpowiedniego rozpuszczalnika w cylindrze Nesslera dodaje się substancję oznaczaną tak długo, aż barwa roztworu zrówna się z barwą roztworu wzorcowego;
- oznaczenie stężenia w kolorymetrach lub cylindrach Hehnera, wykorzystując liniową zależność pomiędzy intensywnością zabarwienia a grubością warstwy roztworu.

Obecnie klasyczne metody kolorymetryczne zostały w znacznej mierze wyparte przez techniki, stosujące spektrofotometrię tj. bardziej zaawansowane urządzenia optoelektroniczne.

Światło widzialne, białe jest mieszaniną wszystkich barw, składa się z fal elektromagnetycznych o długościach ok. 380–780 nm. Rozszczerzone na składowe o określonej długości daje widmo ciągłe (rys. 9.3.).

Światło monochromatyczne to światło o tej samej długości fali. Można je uzyskać przez zastosowanie filtrów lub rozczepienie wiązki światła białego np. używając pryzmatów. W spektrofotometrach wykorzystuje się siatki dyfrakcyjne lub inne fotochromatory elektroniczne.

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią w zakresie widzialnym może spowodować pojawienie się barwy. Barwa jest wynikiem selektywnego pochłaniania (absorpcji) części promieniowania świetlnego o pewnej długości fali. W przypadku związków metali przejściowych (*d* i *f*-elektronowych) barwa jest skutkiem przejścia elektronów między różnymi stanami energetycznymi orbitali 3*d* i 4*f*. Barwa substancji zależy od rodzaju pochłanianego promieniowania.



Rys 9.3. Widmo promieniowania elektromagnetycznego i klasyfikacja jego obszarów
(www.swiatlo.tak.pl)

Substancje zawierające atomy (cząsteczki), pochłaniające światło np. czerwone, odbijają lub przepuszczają promieniowanie o pozostałych długościach fali obecne w świetle białym (słonecznym). W świetle odbitym lub przechodzącym dominują wówczas promieniowanie niebieskie i zielone decydujące o barwie substancji obserwowanej przez zmysł wzroku. Substancje pochłaniające promieniowanie niebieskie i zielone odbijają lub przepuszczają promieniowanie żółte oraz czerwone i wydają się dla oka pomarańczowe.

Absorpcja światła podczerwonego powoduje zmiany oscylacji atomów wewnątrz drobin bądź też ruchu obrotowego (rotacji) lub przemieszczania całych drobin (translacji). Pochłanianie promieniowania nadfioletowego powoduje wybijanie elektronów z zewnętrznych orbitali. Zmiany powodowane promieniowaniem podczerwonym i ultrafioletowym nie dają się zaobserwować za pomocą wzroku. Do tego służą spektrofotometry.

Rozkład natężeń w widmie oraz barwa światła emitowanego zależą od:

- rodzaju źródła światła,
- temperatury źródła (w temperaturach niższych przeważa czerwień, w wyższych błękit i fiolet).

Substancja barwna pochłania ze światła białego barwę komplementarną, dopełniającą do jej własnej. Widoczne jest tylko to promieniowanie, które nie uległo zaabsorbowaniu (odbite lub przechodzące). Barwa substancji jest ściśle związana z jej budową chemiczną.

Wrażenie bezbarwności – żadna z fal elektromagnetycznych światła widzialnego nie jest absorbowana przez daną substancję.

Barwa czarna – wszystkie lub prawie wszystkie fale z zakresu widzialnego zostają zaabsorbowane.

Barwa biała – wszystkie lub prawie wszystkie długości fal z zakresu widzialnego zostają odbite. Wrażenie koloru białego daje światło zawierające wszystkie długości fal w odpowiednich proporcjach.

Barwa roztworu świadczy o tym, że przepuszcza on lub absorbuje promieniowanie z zakresu widzialnego w sposób selektywny. W tabeli 9.1. przedstawiono zależność między absorpcją promieniowania i zabarwieniem roztworu. Tak np. niebieski roztwór, zawierający uwodnione jony miedzi (II) najsilniej absorbuje barwę żółtą i analizę należy prowadzić tak, ażeby mierzyć absorpcję światła żółtego (należy użyć światła monochromatycznego o barwie żółtej, jako dopełnienie niebieskiej barwy roztworów). Ilość zaabsorbowanego światła żółtego będzie większa w roztworach niebieskich bardziej intensywnych.

Wiele bezbarwnych substancji można oznaczyć kolorymetrycznie dodając odczynniki chemiczne, tworzące z tymi substancjami związki barwne. Na przykład jony żelaza (III), słabo zabarwione w roztworze na kolor żółty w wyniku reakcji z kwasem sulfosalicylowym, tworzą kompleks o zabarwieniu wyraźnie żółtym a po dodaniu jonów tiocyjankowych SCN^- tworzą związek kompleksowy barwy czerwonej.

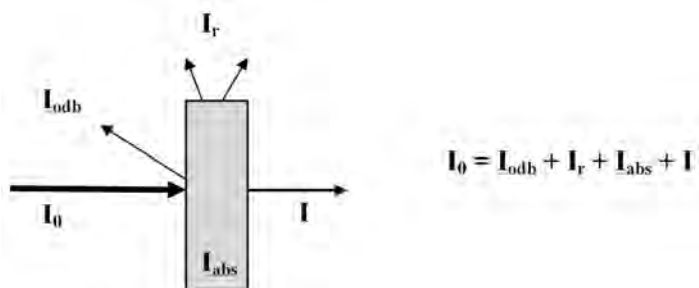
Jeżeli zjawisko pochłaniania (absorpcji) światła przez substancję znajdującą się w roztworze wykorzystujemy do celów analitycznych, to należy uwzględnić wszystkie zjawiska zachodzące przy przepuszczaniu wiązki światła przez naczynie z badanym roztworem.

Wiązka światła w zależności od właściwości optycznych napotkanych substancji, może ulegać częściowemu **odbiciu**, **rozproszeniu i absorpcji**, a pozostała jej część **przechodzi** przez roztwór. Czyli wiązka równoległa promieni światła monochromatycznego po przejściu przez warstwę jednorodnego ośrodka absorbującego **ulega osłabieniu** w wyniku odbicia, rozproszenia i absorpcji.

Tabela 9.1. Zależność pomiędzy zabarwieniem obserwowanym a absorbowanym.

PROMIENIOWANIE WIDZIALNE		
Promieniowanie absorbowane		Zabarwienie obserwowane
Zakres długości fal elektromagnetycznych [nm]	Barwa	Barwa substancji pochłaniającej promieniowanie
380- 420	fioletowa	zielonożółta
420 - 440	fioletowoniebieska	żółta
440- 470	niebieska	pomarańczowa
470- 500	niebieskozielona	czerwona
500- 520	zielona	purpurowa
520- 550	żółtozielona	fioletowa
550- 580	żółta	fioletowoniebieska
580- 620	pomarańczowa	niebieska
620- 680	czerwona	niebieskozielona
680- 780	purpurowa	zielona

Jeżeli natężenie strumienia świetlnego padającego na roztwór oznaczy się przez I_0 , natężenie światła odbitego przez I_{odb} , natężenie światła rozproszonego przez I_r , a natężenie światła pochłoniętego przez I_{abs} , zaś natężenie światła przechodzącego przez I (rysunek 9.4.), to można zapisać, że:



Rys. 9.4. Natężenie promieniowania monochromatycznego I_0 ulega osłabieniu do wartości I przy przejściu przez ośrodek absorbujący.

Jeśli obie strony równania podzieli się przez I_0 to otrzymamy:

$$1 = \frac{I_{odb}}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} + \frac{I_{abs}}{I_0} + \frac{I}{I_0}$$

Kolejne wyrazy oznaczają zdolność **odbijania**, **rozpraszania**, **absorpcji**, i **przepuszczalności** (transmisji).

Suma zdolności odbijania i rozpraszania jest w danych warunkach pomiarowych wielkością stałą a **tylko absorpcja i transmisja zależą od ilości substancji barwnej w roztworze**.

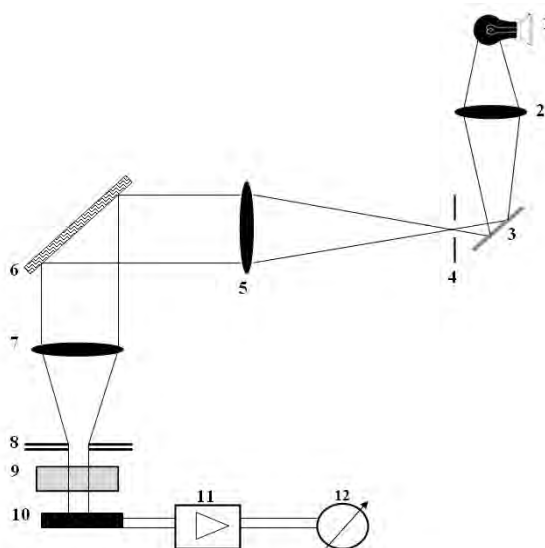
Zapewnienie stałych warunków pomiarowych uzyskuje się przez:

- użycie jednakowych co do wielkości i gatunku szkła naczyń pomiarowych (kuwet),
- dokładne mycie i czyszczenie powierzchni zewnętrznych kuwet, szczególnie tych, przez które przechodzi strumień świetlny,
- identyczne ustawienie kuwet, z roztworem wzorcowym i badanym na drodze strumienia świetlnego przy każdym pomiarze,
- badane roztwory powinny się różnić jedynie intensywnością zabarwienia (nie mogą być mętne, opalizujące ani zawierać osadów).

Przy spełnieniu tych warunków można przyjąć, że strata strumienia świetlnego I_r i I_{odb} jest identyczna we wszystkich pomiarach seryjnych i może być pominięta w obliczeniach.

Zatem:

$$I_0 = I_a + I$$



Rys. 9.5. Uproszczony schemat układu optycznego kolorymetru.

Światło emitowane przez żarówkę (1) przechodzi przez kondensor (2) i po odbiciu od zwierciadła (3) wchodzi do monochromatora przez szczelinę wejściową (4). Po przejściu przez układ achromatyczny (5) wiązka promieni równoległych pada na siatkę dyfrakcyjną (6), skąd odbita przechodzi przez obiektyw (7) i trafia na szczelinę wyjściową monochromatora (8). Wiązka świetlna po przejściu przez kuwetę z roztworem (9) pada na ogniwo (10). Powstały tutaj fotoprąd dostaje się poprzez wzmacniacz (11) do urządzenia pomiarowego (12).

Stosunek natężenia promieniowania przechodzącego przez badaną próbkę do natężenia promieniowania padającego na próbkę I/I_0 nazywany jest **transmisją** (transmitancją) T .

$$T = I/I_0 \quad \text{lub} \quad T = (I/I_0) \cdot 100\%$$

Transmisja wskazuje, jaka część promieniowania padającego została przepuszczona przez badaną próbkę.

Logarytm dziesiętny stosunku natężeń promieniowania padającego na próbkę I_0 do natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę I jest określany jako **absorbancja** A .

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

Między absorbancją a transmitancją występuje następująca zależność:

$$A = \lg \frac{1}{T}$$

Absorpcja jest fizycznym procesem pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego przechodzącego przez próbkę, podczas gdy **absorbancja** jest wielkością fizyczną charakteryzującą ilościowo ten proces.

Dawniej zamiennie z terminem **absorbancja** używane były terminy **ekstynkcja** (E), lub **gęstość optyczna**. Obecnie termin *absorbancja* stosowany jest w sytuacji, w której obniżenie natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę jest uwarunkowane procesem jego absorpcji.

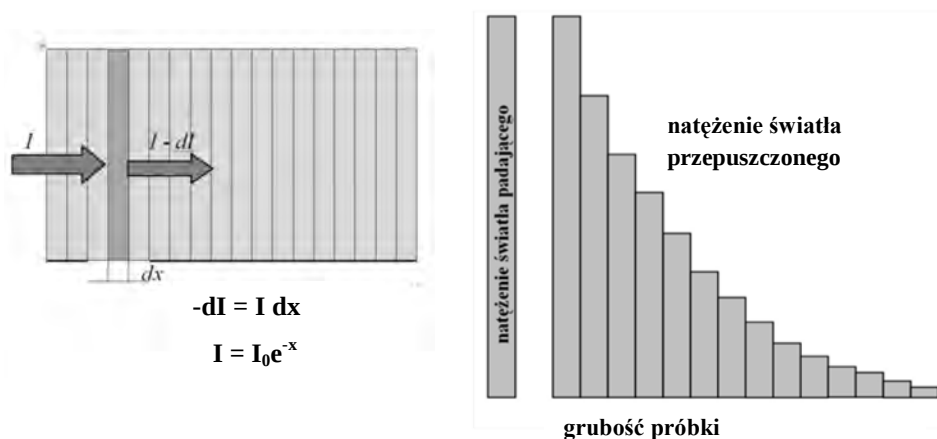
Absorbancja jest wielkością bardziej użyteczną niż transmisja, ponieważ w większości sytuacji jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej w roztworze i grubości tej warstwy.

9.2.3. Prawo Lamberta-Beera

Wyprowadzając prawo Lamberta-Beera wyobrażamy sobie, że próbka została pocięta na wiele cienkich warstw dx (rys.9.6.).

Na jakość warstwy x wpływa :

- grubość tej warstwy,
- stężenie absorbujących cząsteczek,
- oraz stała wartość dla danej substancji, tzw. współczynnik pochłaniania.



Rys. 9.6. Zmniejszenie natężenia powodowane przez jedną warstwę jest proporcjonalne do natężenia światła padającego na tę warstwę (po przejściu przez warstwy poprzedzające ją)

Zależność pomiędzy tymi wielkościami podaje **prawo Lamberta i Beera**:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = a \cdot l \cdot c$$

gdzie: A – absorbancja,

a – współczynnik absorpcji jest wartością stałą w serii pomiarów,

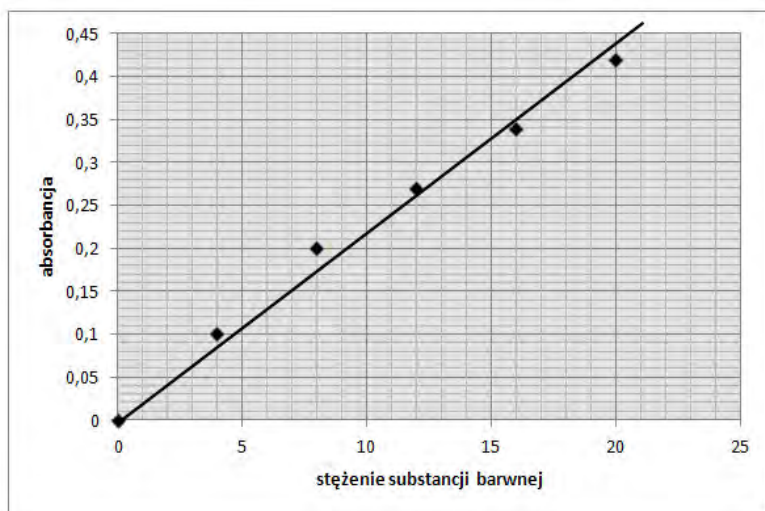
l – grubość warstwy absorbującej (kuwety) – wartość stała,

c – stężenie substancji pochłaniającej, wielkość zmienna.

Zależność matematyczna absorbancji od stężenia jest równaniem linii prostej $A_x = f(c_x)$, a interpretacja graficzna jest linią prostą. Przykładową krzywą wzorcową przedstawiono na rysunku 9.7.

Roztwory substancji barwnych stosują się do prawa Lamberta i Beera tylko w ograniczonym zakresie. Liniowa zależność występuje tylko dla światła monochromatycznego i przy małych stężeniach substancji barwnej. Przy wyższych stężeniach obserwuje się czasami ujemne (rzadziej dodatnie) odstępstwa. (Na rysunku 9.7 - przy największym stężeniu roztwór wykazuje ujemne odstępstwo). Prawo Lamberta-Beera spełniają substancje niezjonizowane lub zjonizowane całkowicie czyli takie, których budowa nie ulega zmianie wraz ze zmianą stężenia.

Odchylenia od prawa Lamberta-Beera - przyczyny: zmiany w strukturze związku, wpływ rozpuszczalnika, pH, zmiany zabarwienia w czasie, temperatura, dysocjacja, zanieczyszczenia.



Rys. 9.7. Krzywa wzorcowa zależności absorbancji od stężenia substancji.

◆ - punkty doświadczalne.

Prawo addytywności absorbancji

Wartość absorbancji światła zależy od całkowitej liczby cząsteczek absorbujących, znajdujących się na drodze promieniowania świetlnego.

Gdy roztwór absorbujący jest wieloskładnikowy to

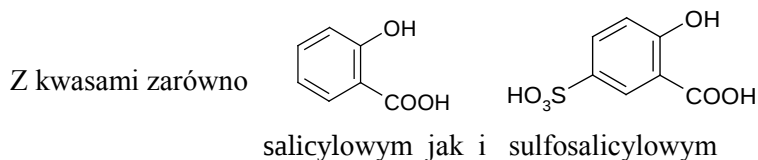
$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

O addytywności można mówić jeżeli poszczególne składniki nie oddziałują między sobą i nie dochodzi do reakcji chemicznych.

9.3. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - OZNACZANIE ŻELAZA OGÓLNEGO W WODZIE METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

CEL ĆWICZENIA: Zapoznanie się z instrumentalnymi metodami analizy chemicznej. Oznaczenie żelaza ogólnego w wodzie naturalnej w ramach gromadzenia danych potrzebnych do określenia przydatności wody do celów pitnych (patrz tablica XVIII).

Jony żelaza(III) tworzą z fenolami i ich pochodnymi związki kompleksowe o intensywnym zabarwieniu, które spełniają prawo Lamberta - Beera i wykorzystywane są do oznaczeń kolorymetrycznych.



jony żelaza (III) tworzą związki kompleksowe o zabarwieniu zależnym od pH roztworu.

Zasada oznaczania polega na wykorzystaniu reakcji w środowisku zasadowym ($\text{pH} = 10$) kwasu sulfosalicylowego z solami żelaza(III) z wytworzeniem żółtego kompleksu żelaza. W celu utlenienia żelaza Fe^{2+} do Fe^{3+} do roztworu dodaje się utleniacz - nadtlenodisiarcezan amonu lub 3% H_2O_2 . Chcąc oznaczyć tylko sole żelaza(III), należy pominąć dodawanie utleniacza.

Oznaczanie wykonuje się przy długości fali 430 nm, prowadzi się metodą krzywej kalibracyjnej, z wykorzystaniem serii wzorców i wykreśleniem krzywej wzorcowej w funkcji: Absorbancja = f (stężenia jonów żelaza).

Wynik należy podać w $[\text{mg Fe}/\text{dm}^3]$. Przy małych zawartościach żelaza w wodzie zalecana jest kuweta o grubości 5 cm.

WYKONANIE ĆWICZENIA

- Pobrać od prowadzącego ćwiczenia wodę do badania.
- Sporządzić roztwory do badań wg tabeli 9.3.

Wzorcowe do krzywej kalibracyjnej

Do kolb miarowych o pojemnościach 100 cm^3 oznaczonych numerami 1, 2, 3, 4, 5 odmierzyć kolejno z biurety 2, 4, 8, 12 i 16 cm^3 wzorcowego roztworu jonów żelaza(III).

Należy uwzględnić, że 1 cm^3 roztworu wzorcowego zawiera $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mg Fe}$.

Roztwór badanej wody

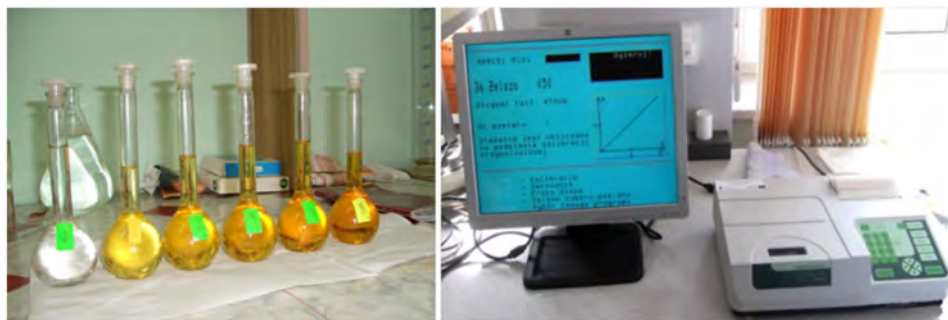
Do kolby miarowej oznaczonej X dodać pipetą jednomiarową 50 cm^3 badanej wody.

Tabela 9.2. Przygotowanie próbek do badań kolorymetrycznych

Roztwory							
Nr próbki	0	1	2	3	4	5	X
Roztwór wzorcowy żelaza [cm ³]	-	2	4	8	12	16	-
woda badana [cm ³]	-	-	-	-	-	-	50
10% kwas sulfosalicylowy [cm ³]	5	5	5	5	5	5	5
utleniacz [cm ³]	1	1	1	1	1	1	1
bufor amonowy o pH =10 [cm ³]	10	10	10	10	10	10	10

Do wszystkich kolb miarowych oznaczonych 0, 1, 2, 3, 4, 5 i X dodać kolejno oddzielnymi pipetami: po 5 cm³ 10%-owego roztworu kwasu sulfosalicylowego oraz 1 cm³ utleniacza, roztwory dokładnie wymieszać, dodać po 10 cm³ buforu amonowego o pH =10, patrz tabela 11.3.

Przygotowane w kolbach miarowych roztwory rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski, zatkać korkami, starannie wymieszać.



Fot. 9.2. Stanowisko do oznaczania żelaza metodą spektrofotometryczną

Uwaga: oznaczanie żelaza w wodzie wykonywać po upływie 15 minut od momentu zmieszania odczynników.

POMIARY ABSORBANCJI.

Oznaczanie wykonuje się przy długości fali 430 nm i zgodnie z instrukcją obsługi spektrofotometru laboratoryjnego. Badania na spektrofotometrze Marcel Mini wykonywać w obecności prowadzących ćwiczenia.

- Po włączeniu urządzenia ustawić monochromator na długość fali zgodnie ze wskazówkami prowadzących.
- Do kuwety wlać roztwór z kolby "0" wstawić ją do spektrofotometru i sprawdzić czy absorbancja wynosi 0 (dla zerowego stężenia żelaza w roztworze).
- Mierzyć absorbancję dla wszystkich pozostałych roztworów wzorcowych, za każdym razem odczytując jej wartość.
- Po zakończonych pomiarach na ekranie monitora ukaże się wykres zależności $A = f$ (stężenia żelaza), który powinien być linią prostą, co oznacza spełnienie warunków prawa Lamberta – Beera: $A_i = a \cdot l \cdot c_i$.
- Zmierzyć absorbancję próbki X, zawierającej jony Fe(III) w badanej wodzie.

Uwaga: Przy każdej zmianie roztworu w kuwecie należy ją dwukrotnie przepłukać niewielką ilością nowego roztworu. Nie wolno trzymać ani dotykać palcami ścianek kuwety, przez które w czasie pomiaru przechodzi strumień świetlny. W przypadku zabrudzenia lub zamoczenia ścianek należy je wycierać suchą, nie pozostawiającą włóków ściereczką.

PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW

Po wypełnieniu nagłówka arkusza sprawozdawczego wpisać w tabeli kolejno przy odpowiednich ilościach cm^3 roztworu wzorcowego:

- obliczoną zawartość Fe(III) w poszczególnych kolbach pamiętając, że 1 cm^3 roztworu zawiera jony żelaza a w przeliczeniu na tlenek żelaza (Fe_2O_3) jest to $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mg}$ tlenku żelaza(III);
- wyniki pomiarów absorbancji.

Uwaga: Sporządzić na papierze milimetrowym w formacie A4 **wykres zależności ekstynkcyjności od stężenia żelaza** w kolbach (0, 1, 2, 3, 4, 5) odkładając na osi rzędnych (Y) absorbancję a na osi odciętych (X) stężenie żelaza.

Wykres powinien być dokładny i zajmować 80-90% powierzchni formatu A4. Obliczenia i wykres można również wykonać w dowolnym komputerowym arkuszu kalkulacyjnym np. Microsoft Excel.

Z wykresu odczytać zawartość tlenku żelaza(III) w kolbie X. Obliczyć zawartość Fe(III) w badanej wodzie, pamiętając o jej rozcieńczeniu w trakcie badania. Wynik podać w [mg Fe/dm³] i na jego podstawie ocenić przydatność wody do celów pitnych.

Obliczenia:

$$m_{\text{Fe}} [\text{mg Fe}/100\text{cm}^3] = R \cdot m_x$$

gdzie: R – rozcieńczenie,

m_x – ilość żelaza, odczytana z wykresu.

Stężenie Fe ogólnego w wodzie:

$$c_{\text{Fe}} [\text{mg Fe}/\text{dm}^3] = m_{\text{Fe}} \cdot 1000/100$$

Przekroczenie zawartości żelaza względem dopuszczalnych wartości normowych.

$$P = c_{\text{Fe}} / c_{\text{norm.}}$$

Do sprawozdania dołączyć starannie wykonany wykres zależności $A = f(c)$.

Przykład obliczeń:

Z wykresu odczytano, że zawartość Fe w kolbce X o pojemności 100 cm³, wynosi $m_x = 0,12$ mg.

Ze względu na to, że do badania pobrano 50 cm³ wody i rozcieńczono ją w kolbie do 100 cm³, więc w obliczeniach należy to uwzględnić.

Ilość żelaza w badanej próbce wody: $= 2 \cdot 0,12 = 0,24$ mg Fe/100cm³

Stężenie żelaza ogólnego w wodzie wynosi $0,24 \cdot 1000/100 = 2,4$ mg Fe/dcm³

Przekroczenie zawartości żelaza względem normy dla wody pitnej:

$2,4 / 0,2 = 12$ -krotne.

Wzór sprawozdania:

**KOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE ŻELAZA OGÓLNEGO
W WODZIE**

Nr kolby	Objętość roztworu wzorcowego [cm ³]	Zawartość Fe(III) w kolbie m [mg]	ABSORBANCJA
0	0	0	0,00
1	2		
2	4		
3	8		
4	12		
5	16		
X	-	$m_x = \dots\dots\dots$	
Obliczona zawartość żelaza w wodzie			
Ilość żelaza m_{Fe}		$\dots\dots\dots$	[mg Fe/100cm ³]
Przekroczenie względem normy		$\dots\dots\dots$	

10. SPOIWA CEMENTOWE - SKŁAD CHEMICZNY

Materiały budowlane, otrzymywane w procesach wiązania, pod względem rodzaju mechanizmu tych procesów można podzielić na:

- spoiwa – wiążące wskutek reakcji chemicznych,
- spoiwa żywiczne – utwardzane w wyniku polireakcji (polimeryzacji, polikondensacji, poliaddycji),
- lepiszcza – wiążące w wyniku przemian fizycznych (np. krzepnięcie lub odparowanie rozpuszczalnika).

10.1. KLASYFIKACJA SPOIW MINERALNYCH

Mineralne (nieorganiczne) spoiwa budowlane, to wypalone i sproszkowane minerały, które po wymieszaniu z wodą wskutek reakcji chemicznych ulegają stwardnieniu, wykazując właściwości wiążące. Najważniejsze spoiwa mineralne to cement, wapno i gips.

Spoiwa mineralne można podzielić według:

- **Podstawowego składu chemicznego surowca:**
wapniowe, siarczanowo-gipsowe i magnezjowe. Do celów budowlanych wykorzystuje się surowce krzemianowe, glinokrzemianowe: gliny, margle oraz materiały ilasto-piaszczyste, wapnienie, krede, dolomity, piasek kwarcowy a także odpady z hut żelaza – żużel wielkopiecowy i popiół z łupków bitumicznych.
- **Rodzaju procesu cieplnego w technologii wytwarzania spoiw:**
prażenie $T < T_{top}$, spiekanie $T \approx T_{top}$ powierzchniowe nadtopienie ziaren), topienie $T > T_{top}$.
- **Zachowania się w środowisku wody w czasie ich twardnienia:**
 - **spoiwa powietrzne** — po zmieszaniu z wodą ulegają wiązaniu i stwardnieniu jedynie na powietrzu, w wodzie ulegają rozmiękaniu i tracą wytrzymałość (wapno, spoiwo gipsowe, magnezjowe oraz spoiwa krzemianowe),
 - **spoiwa hydrauliczne** — zmieszane z wodą wiążą i twardnieją zarówno w wodzie jak i na powietrzu, uzyskując odpowiednie cechy wytrzymałościowe (cement portlandzki, cement hutniczy, cement glinowy, wapno hydrauliczne).

10.2. SPOIWA CEMENTOWE.

Cement jest to mineralne spoiwo hydrauliczne, tj. drobno zmielony materiał nieorganiczny, który po zmieszaniu z wodą, daje zaczyn, wiążący i twardniejący w wyniku reakcji i procesów hydratacyjno-hydrolitycznych. Po stwardnieniu pozostaje wytrzymały i trwały także pod wodą. Surowcami

do produkcji cementów są: wapienie, gliny, margle, surowce odpadowe, np. żużle hutnicze. W skład wszystkich materiałów wchodzi tlenki: wapnia (CaO), krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3), żelaza (Fe_2O_3).

Cement zgodny z EN 197-1, nazwany cementem CEM, odpowiednio odmierzony i zmieszany z kruszywem i wodą, powinien tworzyć beton lub zaprawę, które wystarczająco długo zachowują urabialność i po określonym czasie powinny uzyskać ustalony poziom wytrzymałości, jak również powinny zachować długotrwałą stałość objętości. Cementy CEM składają się z różnych materiałów, lecz pod względem składu są statystycznie jednorodne poprzez zapewnienie jakości w procesach produkcji i postępowania z materiałem. Związek pomiędzy procesami produkcji i postępowania z materiałem, a zgodnością cementu z normą EN 197-1 jest szczegółowo opisany w EN 197-2.

10.3. NAZWA I SKŁAD CEMENTÓW

Cementy obecne na rynku występują w pięciu rodzajach objętych normą EN 197-1, która precyzuje ich nazwy i skład:

- CEM I Cement portlandzki
- CEM II Cement portlandzki wieloskładnikowy
- CEM III Cement hutniczy
- CEM IV Cement pucolanowy
- CEM V Cement wieloskładnikowy

Charakterystyka wybranych cementów ze względu na wykorzystane surowce i właściwości

- **Portlandzki** (CEM I) - otrzymywany z mieszaniny następujących surowców: margle, wapienie, gliny w proporcji zapewniającej prawie całkowite związanie CaO ; wytwarzany w zakresie temperatur 1250 - 1450°C.
- **Hutniczy** (CEM III i jako dodatek w innych rodzajach.) - otrzymywany przez zmielenie żużla wielkopiecowego, (> 40% CaO , 25 - 40% SiO_2 , 10 - 20% Al_2O_3). Z żużla wielkopiecowego najczęściej wytwarza się cementy mieszane z cementem portlandzkim. Jest bardziej odporny na czynniki chemiczne i dlatego stosowany jest do produkcji betonów i zapraw narażonych na działanie wód agresywnych np. wody morskiej. Jest znacznie tańszy od cementu portlandzkiego.
- **Cementy pucolanowe** (CEM IV i jako dodatki w innych rodzajach) - grupa cementów produkowanych z tufów, trasów, pumeksów, glin pucolanowych (nazwa pochodzi od skały wulkanicznej z Pozzuoli k/Neapolu). Wypalane w 500 - 600°C. Twardnieją powoli. Są odporne na korozję chemiczną.

- **Romański** - otrzymywany z margli ($66 - 75\% \text{CaCO}_3$ i MgCO_3), wytapiany w temp. $1000 - 1100^\circ\text{C}$, CaO jest całkowicie związany z SiO_2 oraz Al_2O_3 i Fe_2O_3 występującymi w marglu.
- **Glinowy** - otrzymywany z boksytu (ilasty minerał glinu) i wapienia ($40\% \text{CaO}$, $10\% \text{SiO}_2$, $40\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) w proporcji zapewniającej powstanie słabo zasadowego glinianu wapnia. Ma wysoką wytrzymałość, krótki czas wiązania. Stosowany przy pracach remontowych. Cement glinowy jest odporny na korozję wód kwaśnych, szczególnie siarczanowych, ulega korozji pod wpływem roztworów alkalicznych. Wynika to z amfoterycznych właściwości wodorotlenku glinu.
- **Specjalne**, z dodatkami nadającymi określone cechy, np. **szybko twardniejący** (szczególnie przydatny do prac podwodnych), **niskokaloryczny** (o niskim cieple hydratacji), **ekspansywny** (z dodatkami zwiększającymi objętość w reakcji z wodą, np. CaO , MgO i $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Stosowany do uszczelniania rur betonowych, łączenia elementów budowlanych. **Biały** - zawiera minimalne ilości tlenków żelaza, tytanu i manganu (mniejsze niż $0,2\%$). **Cementy kolorowe**: Dodając do mieszaniny wypalonych surowców dodatków barwiących takich jak: tlenek chromu, manganu lub kobaltu. Należy przemielić biały klinkier z barwnikami mineralnymi: tlenki żelaza nadają kolor czerwony, brązowy lub żółty, tlenek manganu – kolor fioletowy, natomiast tlenek chromu – kolor zielony. Cementy specjalne określają następujące normy: PN-B-19707:2003, PN-EN 14216:2005, PN-EN 197-4:2005.
- **Cement gipsowo-żuźłowy** otrzymuje się przez zmielenie żużla granulowanego i gipsu lub anhydrytu z kilkuprocentowym dodatkiem wapna lub klinkieru portlandzkiego. Stosowany jest do budowy dużych obiektów ze względu na małe zmiany objętości.

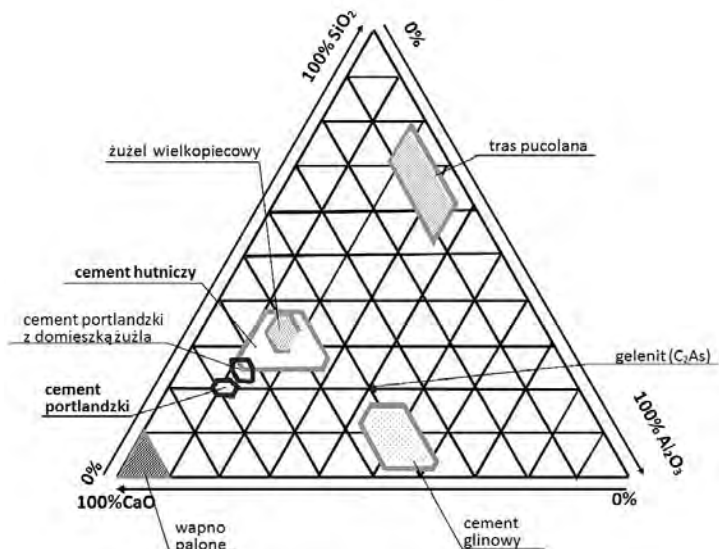
10.4. CEMENT PORTLANDZKI

Spośród różnych rodzajów cementów najbardziej popularny jest cement portlandzki (CEM I). Nazwa tego cementu wywodzi się od miasta Portland w Anglii, gdzie w roku 1824 został zgłoszony patent na jego produkcję.

Podstawowymi surowcami do jego wytworzenia są ogólnie dostępne w przyrodzie wapień i glina lub margle (skały będące mieszaniną tych dwóch składników). Dodaje się również dodatki korekcyjne dla uzupełnienia ewentualnego niedoboru SiO_2 w postaci piasku kwarcowego i Fe_2O_3 w postaci rudy żelaza albo żużli hutniczych. Wymienione składniki miele się i miesza dla otrzymania tzw. *mączki surowej* (tabl.10.1).

10.4.1. Skład chemiczny mieszanki surowcowej

Dopuszczalne granice składu materiałowego trzech podstawowych składników tlenku wapnia, tlenku glinu i dwutlenku krzemu są określone przez równowagę fazową: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, (rys. 10.1).



Rys. 10.1. Układ równowagowy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, (diagram Rankina - Fereta)

W tabeli 10.1. podane są udziały wagowe składników naturalnych w mące surowcowej oraz zapotrzebowanie na pierwiastki chemiczne, podane w formie tlenkowej.

Tabela 10.1. Skład surowcowej mączki cementowej

SKŁADNIKI NATURALNE		SKŁAD CHEMICZNY		
składnik	% wag.	w przeliczeniu na tlenek	wzór skrótowy	% wag.
kamień wapienny wapień (CaCO_3)	80 - 85	CaO	C	58-67
		MgO	M	0,5 - 2,5
Gлина	10 - 20	Al_2O_3	A	4-8
piasek kwarcowy	< 10	SiO_2	S	16-26
ruda żelaza (żużle hutnicze)	< 5	Fe_2O_3	F	2÷4
		SO_3	$\bar{S}$	0,8 - 3,0
		$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	N + K	0,4 - 3,0

Materiały z cementu portlandzkiego tworzą lub współtworzą elementy o charakterze konstrukcyjnym i dlatego też powinny posiadać **odpowiednie właściwości wytrzymałościowe na które bardzo duży wpływ ma sumaryczny skład chemiczny cementu, ale też odpowiednie masowe proporcje pomiędzy nimi.**

Dla charakterystyki cementu, jego właściwości i przydatności, istotne znaczenie mają stosunki masowe pomiędzy chemicznymi składnikami, ustalone na podstawie analizy chemicznej, wyrażone odpowiednimi współczynnikami tzw. **modułami.**

W praktyce korekcję składu mieszanki surowcowej prowadzi się na podstawie następujących modułów:

- **Moduł hydrauliczny** - jest to stosunek składników zasadowych do kwasowych, wg wzoru:

$$MH = \frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

Wartość modułu hydraulicznego dla cementów portlandzkich powinna być w granicach 1,9 - 2,4. Cementy o *MH* poniżej 1,7 wykazują niedostateczną wytrzymałość mechaniczną, zaś cementy o *MH* powyżej 2,4 mają niedostateczną stabilność objętościową. Ze wzrostem *MH* wzrasta wytrzymałość, zwłaszcza początkowa, ale rośnie też ilość energii potrzebna do wypalania, zmniejsza się też odporność na agresję chemiczną. Wszystkie spoiwa o *MH* < 4,5 należą do materiałów hydraulicznych.

- **Moduł krzemianowy** określa proporcje wagowe pomiędzy zawartością krzemionki SiO_2 do sumy zawartości tlenków glinu i żelaza:

$$MK = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

MK dla cementu portlandzkiego powinien być w granicach 1,8–3,4. Informuje o relacjach pomiędzy składnikami trudnotopliwymi (krzemianowymi) i łatwiej topliwymi (ułatwiających spieczenie mieszanki) glinianami i gliniano żelazianami. Mieszanki surowcowe o wysokim module krzemianowym są trudno spiekalne i wymagają stosowania wyższej temperatury i dłuższego przebywania w piecu cementowym.

- **Moduł glinowy** jest to stosunek zawartości (w procentach masowych) tlenku glinowego do zawartości tlenku żelazowego:

$$MG = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$$

Wartość modułu glinowego waha się zwykle w granicach 1,8 – 2,8. Przy wyższych wartościach MG mieszanki surowcowe są trudniej spiekalne.

Małe wartości tego modułu świadczą o łatwej spiekalności wsadu surowcowego, a utworzenie się nadmiernej fazy ciekłej, może doprowadzić do zbrylania się mieszanki a to może powodować zakłócenia w pracy pieca cementowego.

Projektując skład fazowy (połączeń chemicznych poszczególnych składników), gotowego produktu należy również uwzględniać moduł siarczanowy i **moduł nasycenia**, ujmujący ilościowo stopień wysycenia tlenkiem wapniowym CaO. Jest wiele wzorów określających moduł nasycenia tlenkiem wapnia ale wszystkie uwzględniają stany równowagowe w układzie $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ oraz stechiometrię podstawowych faz (związków krystalicznych) tworzących klinkier – produkt z pieca cementowego. Wartość MN pozwala korygować stechiometryczny skład związków powstających w klinkierze.

Należy podkreślić, że wartości modułów określonej mieszanki surowcowej są w zasadzie takie same jak w gotowym klinkierze tylko wówczas, gdy do opalania pieca stosuje się paliwo płynne lub gazowe. Przy stosowaniu paliwa stałego (np. pyłu węglowego) następuje zanieczyszczenie klinkieru popiołem z paliwa, co należy uwzględnić przy planowaniu wsadu.

Składniki szkodliwe w mące surowcowej to:

- związki siarki i magnezu, nadmierne ilości powodują zmiany objętości i pękanie betonów,
- związki fosforu (zawartość dopuszczalna 2%) zmniejszają szybkość wiązania i twardnienia spoiw.

10.4.2. Proces technologiczny wytwarzania cementu

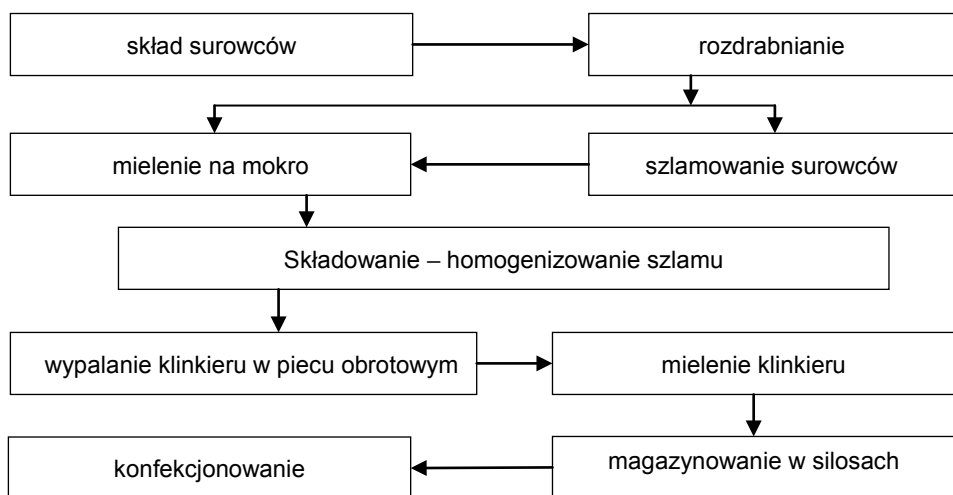
Podstawowe operacje technologiczne produkcji cementu portlandzkiego to:

- Przygotowanie surowców - urabianie i rozdrabnianie, przygotowanie wsadu (sporządzanie mączki w metodzie „suchej” lub szlamu w metodzie „mokrej”).
- Wypalanie - otrzymywanie klinkieru).
- Mielenie produktu wypału (klinkieru) + gips (opóźniacz wiązania).
- Sporządzanie mieszanek handlowych.

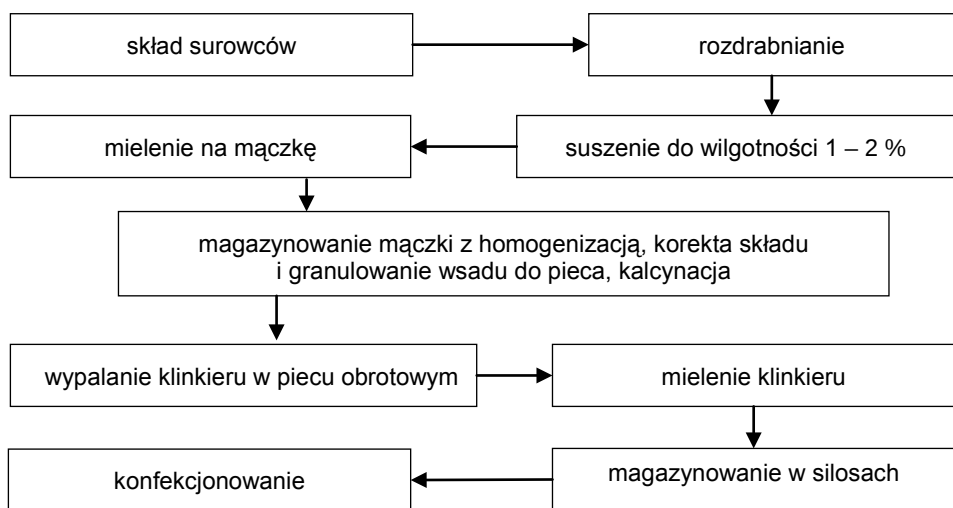
Produkcja cementu może odbywać się metodą moką lub suchą (rys.10.2 i 10.3).

Charakterystyka produkcji cementu metodą moką i suchą

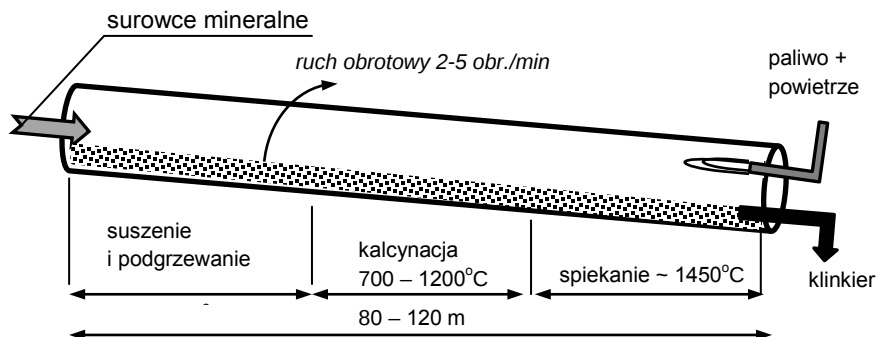
- **mokra (tradycyjna)**
 - zalety – łatwość rozdrabniania surowców i transportu w postaci szlamu, a także wymieszania,
 - wady – duże zapotrzebowanie na energię ok. 9,5 MJ/kg (na odparowanie wody).
- **sucha**
 - zalety – mniejsze zużycie energii (3,5 MJ/kg),
 - wady – pylenie oraz większa alkaliczność (zawartość Na_2O , K_2O).



Rys.10.2. Schemat ideowy produkcji cementu metodą mokrą



Rys. 10.3. Schemat ideowy produkcji cementu metodą suchą



Rys. 10.4. Piec obrotowy do wypalania cementu metodą mokrą.



Fot. 10.1. Piece do wypalania cementu metodą mokrą

Przygotowana odpowiednio mieszanka surowcowa, starannie ujednoliconą przez dokładne zmielenie na sucho lub na mokro, ładowana jest do rurowego pieca obrotowego, nachylonego pod kątem kilku stopni tak, że podczas jego obrotów (0,5 – 2 obroty na minutę) aby materiał przesuwiał się stopniowo od zasypu do wylotu znajdującego się przy niżej położonym końcu. Surowce przesuwają się zwykle z taką szybkością, że cały proces trwa ok. 1 – 2 godziny.

Piece cementowe w Polsce opalane były do niedawna głównie pyłem węglowym, przygotowanym z mialu węglowego wysuszonego i zmielonego w specjalnych młynach. Dmuchawa wówczas wdmuchuje pył węglowy przez specjalną dyszę u wlotu pieca, gdzie następuje zapłon i spalanie się węgla. Gorące spaliny przemieszczają się wzdłuż pieca i ochładzają się, nagrzewając przesuwający się w przeciwną stronę wsad. Tak więc najwyższą temperaturę

osiąga się w najniższej części pieca. Obecnie, coraz częściej stosuje się paliwo z recyklingu, co jest ekonomiczne i ekologiczne, albowiem jest to sposób na prawidłową gospodarkę odpadami w skali kraju.

Ze względu na procesy fizykochemiczne zachodzące w piecu cementowym można wyróżnić w nim następujące strefy technologiczne (rys. 10.5).

I. Strefa dehydratacji (suszenia i podgrzewania):

Strefa suszenia obejmuje około 20 % długości pieca. Temperatura surowca w tej strefie nie przekracza 100°C. Po usunięciu wody materiał w postaci suchych granul przechodzi do strefy podgrzewania, gdzie na przestrzeni obejmującej około 40% długości pieca ulega ogrzaniu do ok. 600°C. W strefie tej odbywa się także rozkład materiałów ilastych (500° - 600°C) przebiegający z wydzielaniem wody związanej chemicznie. Wskutek rozpadu gliny powstają tlenki kwasowe.

II. Strefa kalcynacji

Temperatura około 700°C powoduje endotermiczny rozkład węglanu wapniowego z jednoczesnym powstawaniem związków tlenku wapnia. Procesy te rozpoczynają się z chwilą wejścia materiału do tej strefy obejmującej ok. 30% długości pieca (w metodzie mokrej, rys. 10.4.):



Wydzielający się dwutlenek węgla dołącza do gazów spalinowych. W środkowej części tej strefy zawartość wolnego CaO osiąga maksimum i następnie maleje, choć przy końcu strefy jeszcze pewna jego ilość pozostaje (tzw. tlenek wapnia niezwiązany). Koniec strefy kalcynacji przypada na temperaturę materiału nieco ponad 1200°C, w której zaczyna pojawiać się faza ciekła.

III. Strefa spiekania, czyli klinkieryzacji

Od tego momentu zaczyna się proces spiekania. Pojawienie się fazy ciekłej powoduje szybką reakcję pozostałego CaO i szybkie ukształtowanie się ostatecznego składu fazowego klinkieru. Strefa spiekania jest krótka i obejmuje zaledwie ok. 10% długości pieca a temperatura wzrasta do 1450°C , a następnie maleje do 1250°C.

Pod względem składu można w gotowym produkcie wychodzącym z pieca cementowego rozróżnić właściwie cztery fazy mineralogiczne. Są to głównie krzemiany wapnia pod nazwą alit i belit oraz glinian trójwapniowy (celit) i gliniano-żelazian czterowapniowy czyli brownmilleryt.

Sumaryczny przebieg reakcji tworzenia się klinkieru cementowego:

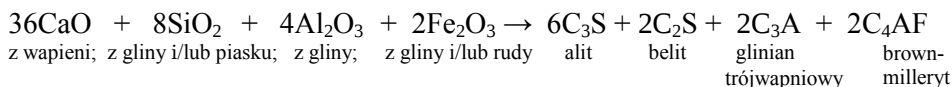


Tabela 10.2. Składniki mineralogiczne (fazy krystaliczne) klinkieru

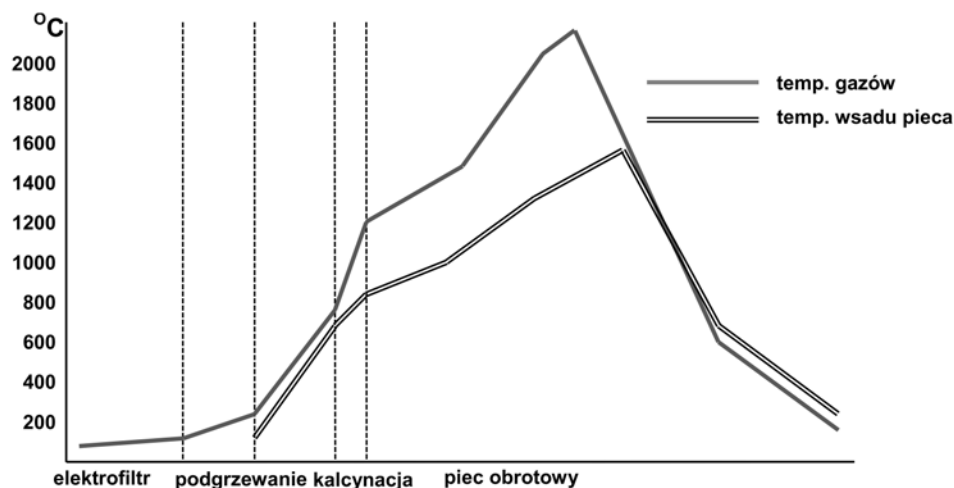
Składnik	Wzór			Uwagi
	chemiczny	tlenkowy	skrótowy	
alit	Ca_3SiO_5	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	najważniejszy składnik (zaw. >50%), decyduje o wytrzymałości
belit	Ca_2SiO_4	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15–25% wolno wiąże
celit	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5 -15 % najszybciej reaguje z wodą, decyduje o reologii zaczynu, odporny na siarczany.
brown-milleryt	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 – 15 % topnik w piecu
inne	C_3S_2 (rankinit), CS (wolastonit), C_5A_3 , CA, C_3A_5 , C_2F ,			

Krzemian wapnia o składzie tlenkowym $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ może występować w kilku odmianach polimorficznych. Właściwości hydrauliczne ma odmiana *beta* zwana **belitem** i jest trwała w wysokich temperaturach. W temperaturze poniżej 675°C belit przechodzi w odmianę *gamma*, która nie wykazuje właściwości hydraulicznych. Stosując szybkie oziębienie klinkierów, można zapobiec tej przemianie i nie dopuścić do obniżenia właściwości hydraulicznych cementu.

W końcowej fazie wypału (t. 1450°C) następuje częściowe nadtopienie wytworzonych związków i ich spiekanie. Produktem finalnym jest klinkier cementowy, który nie powinien zawierać wolnego tlenu wapnia (CaO), ponieważ związek ten jest mało aktywny i ulega powolnej hydratacji, przechodząc w $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Znaczny wzrost objętości spowodowany tą przemianą jest przyczyną powstawania naprężeń wewnętrznych a więc niszczenia już w stwardniałego zaczynu cementowego.

Zawartość CaO w klinkierze nie powinna przekraczać 1%. Wolny CaO może pojawić się wskutek zbyt niskiej temperatury, zbyt krótkiego czasu spiekania lub nieprawidłowego zestawienia mieszanki.

Zanieczyszczenie surowców magnezytem lub dolomitem powoduje pojawienie się w cemencie peryklazu MgO, działanie którego jest podobne jak CaO, a jego wiązanie występuje jeszcze później.



Strefy technologiczne w piecu			
Dehydratacja	Kalcynacja	Klinkieryzacja	Chłodzenie
Podstawowe przemiany fizykochemiczne			
ogrzewanie i suszenie (desorpcja wody)	rozkład surowców: gliny → $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ wapienie → $\text{CaO} + \text{CO}_2$	synteza produktów: C_2S , C_3A , C_4AF + prod. pośrednie + faza ciekła oraz C_3S	krystalizacja

Rys.10.5. Podstawowe przemiany fizykochemiczne w poszczególnych strefach technologicznych w zależności od czasu przebywania i temperatur mieszanki surowcowej w piecu cementowym.

IV. Strefa chłodzenia

Ze strefy spiekania klinkier o temperaturze 1000°C - 1200°C przechodzi do urządzeń chłodzących, gdzie następuje krystalizacja faz mineralogicznych. Proces wytwarzania cementu kończy mielenie i mieszanie klinkieru z gipsem ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – wzór skrócony – CSH_2), który jest regulatorem późniejszych procesów wiązania cementu.

Otrzymany w procesie spiekania klinkier jest zsypywany na hałdy i tam dojrzewa przez okres około dwóch tygodni. Proces dojrzewania polega głównie na kontakcie klinkieru z wilgocią atmosferyczną i wytworzeniu się wodorotlenku wapniowego z nieprzereagowanego CaO oraz dokończeniu procesów tworzenia się minerałów cementowych (niektórych procesów rekrystalizacji fazy szklistej).

Tabela 10.3. Podstawowe odmiany cementów portlandzkich i ich skład mineralogiczny

Charakterystyka cementu	Skład mineralogiczny, % wag.					Ciepło hydratacji kJ/kg
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CSH ₂	
Ogólnego stosowania	50	20	10	7	5	330
O podwyższonej odporności siarczanowej	45	30	7	12	4	250
Szybkotwardniejący	60	15	10	7	5	500
O małym cieple hydratacji	30	45	5	12	3	210
Odporny na korozję siarczanową	40	35	3	15	3	250

Następnie klinkier poddawany jest starannemu zmieleniu. Podczas mielenia wprowadza się regulator szybkości wiązania (naturalny gips w ilościach 1-3%) oraz znaczne nieraz ilości materiałów o ukrytych właściwościach hydraulicznych (między innymi żużel wielkopiecowy otrzymywany w produkcji surowki żelaza).

10.5. ANALIZA CHEMICZNA GŁÓWNYCH SKŁADNIKÓW SPOIW CEMENTOWYCH

Kontrola składu chemicznego spoiwa zanim surowce trafią do pieca cementowego jak też ciągły nadzór technologiczny wymusza na laboratoriach przemysłowych wykonywanie analiz chemicznych poszczególnych składników. Do głównych składników klinkieru portlandzkiego o zawartości powyżej 0,1 %, zalicza się SiO₂, CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O oraz SO₃. Oprócz wymienionych makroskładników najczęściej oznaczane są też składniki akcesoryczne, których zawartość w klinkierze wynosi 0,01 ÷ 0,1%, głównie TiO₂, MnO₂ oraz jony Cl⁻, S²⁻. Składniki śladowe o jeszcze niższych stężeniach, jak np. Cr(VI), często są oznaczane ze względu na ich toksyczne właściwości.

Obowiązuje zakaz wprowadzania do obrotu i stosowania materiałów cementowych o zawartości Cr(VI), przekraczającej 0,0002% masowych suchego cementu - Dz.U. z 2004r. Nr 168, poz. 1762.

Wyniki analizy chemicznej są niezbędne do **określenia zawartości poszczególnych składników w niamiarze surowcowym wprowadzanym do pieca**. Na podstawie wyników analizy chemicznej również **można obliczyć skład mineralogiczny cementu**.

Proste zależności stechiometryczne (patrz rozdział Obliczenia Stechiometryczne) pozwalają wyprowadzić wzory na zawartość odpowiednich minerałów.

Dla wyznaczenia orientacyjnego składu fazowego cementu stosuje się metodę Boguea lub inne zmodyfikowane sposoby.

Pomimo, że materiały sporządzane z cementów są bardzo popularne i wiedza na temat technologii ich wytwarzania jest ogromna, to jednak zdarzają się przypadki, że produkty końcowe nie posiadają założonych przy projektowaniu właściwości wytrzymałościowych lub ulegają nieoczekiwanej korozji. Właśnie w takich przypadkach czasem konieczne jest odtworzenie zastosowanego składu mieszanki, z której powstał wadliwy materiał. Analiza taka nie należy do łatwych zadań, ponieważ badane materiały nie są jednorodne. Postępy odtwarzania składu zależą od wiedzy na temat pochodzenia i rodzaju użytych substratów oraz wykonanych z nich gotowych produktów. Potrzeba przeprowadzenia proponowanych analiz jest zatem konieczna przy kontroli jakości wykonanych materiałów, w rzeczoznawstwie podczas opracowywania ekspertyz ale również w konserwatorstwie w celu określenia składu pierwotnego materiału podczas rekonstrukcji obiektów zabytkowych.

10.5.1. Obliczanie składu mineralogicznego cementu na podstawie wyników analizy chemicznej

Dla wyznaczenia orientacyjnego składu cementu często korzysta się z wyników analizy chemicznej (zgodnej z PN-EN196-2 „Metody badania cementu.”), stosując metodę **Boguea**.

W metodzie tej przyjęto szereg założeń upraszczających: ograniczono skład tylko do podstawowych minerałów, założono też stan równowagi w procesie klinkieryzacji.

Tabela 10.4. Wzory do obliczeń na podstawie zawartości składników w % wag.

L.p.	Minerał	Zawartości składników w % wag.
1.	alit	$C_3S = 4,071(C - C_W) - 2,85 \bar{S} - 6,72 A - 1,43 F - 7,6 S$
2.	belit	$C_2S = 8,6 S - 3,07(C - C_W) + 2,15 \bar{S} + 5,07 A + 1,08 F$
3.	celit	$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$
4.	brownmilleryt	$C_4AF = 3,04 F$
5.	siarczan wapnia	$\bar{CS} = 1,7 \bar{S}$

gdzie: C_W oznacza tlenek wapnia niezwiązany (wolny) - zwykle przyjmuje się 1% C (całkowitego)

10.5.2. Obliczenia składu namiaru surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego

Odpowiedni skład chemiczny zhomogenizowanej mieszanki surowcowej ma decydujący wpływ na otrzymanie klinkieru portlandzkiego o pożądanym parametrach. Wypalane w piecu mieszaniny surowcowe – tzw. namiary surowcowe, składają się z dwóch, trzech i większej liczby minerałów, zapewniających odpowiednio udziały tlenków podstawowych (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3).

Uzyskanie pożądanego składu fazowego klinkieru portlandzkiego zapewniają optymalne wartości modułów (MH, MN, MK, MG) w mieszaninie. Korekcja składu mieszaniny surowcowej w nowoczesnych cementowniach wykonywana jest przez odpowiednie programy komputerowe, na podstawie rodzaju i ilości parametrów określających jakość klinkieru portlandzkiego, uwzględniająca wyniki analiz chemicznych poszczególnych surowców jak też udział w wypalonym materiale reagującego z nim popiołu z paliwa.

10.5.3. Odtworzenie składu surowcowego mieszanki betonowej

Skład mieszanki betonowej, w sposób szacunkowy można odtworzyć, sporządzając bilans materiałowy podstawowych składników chemicznych w betonie lub zaprawie (produkcje) oraz cemencie, piasku, kruszywie grubym (substratach). Na początku należy wykonać analizę chemiczną produktów i substratów aby poznać ich skład tlenkowy. Następnie ułożyć równania bilansowe dla poszczególnych składników chemicznych i rozwiązać układy równań z trzema niewiadomymi dla betonu (ilość cementu, piasku i kruszywa grubego) lub z dwiema niewiadomymi dla zaprawy (ilość cementu i piasku).

10.6. PROCEDURY ANALITYCZNE PODCZAS OZNACZANIA MAKROSKŁADNIKÓW

Podczas badania składu chemicznego cementu obowiązują ogólne procedury postępowania, jak to zostało opisane w rozdziale Podstawy analizy chemicznej.

Postępowanie analityczne powinno być zgodne z zalecanymi normami i obejmuje następujące etapy:

- Pobranie uśrednionej próbki materiału norma (PN-EN 196-7).
- Przygotowanie jej do analizy w zależności od oznaczenia (w postaci próbki stałej, lub przeprowadzenie jej do roztworu, (patrz rozdział Operacje stosowane w półmikroanalizie chemicznej).
- Usuwanie składników przeszkadzających w oznaczaniu (rozdzielanie lub maskowanie).
- Oznaczenie składników w sposób bezwzględny lub metodą porównawczą z zastosowaniem technik wzorcowych.
- Opracowanie wyników (w przypadku stosowania normowych metod – określenie powtarzalności wyników i dokładności wykonanej analizy).

Do roku 1996 analizy cementu portlandzkiego były wykonywane według polskiej normy **PN-78/B-04301**, a zawarte w niej procedury analityczne zostały w wielu laboratoriach zwalidowane i mogą być w dalszym ciągu stosowane. Jeszcze teraz w laboratoriach ubiegających się o akredytację nadal istnieje możliwość opracowania i stosowania takich procedur po ich uprzednim zwalidowaniu.

Walidacja - potwierdzenie przez dostarczenie dowodu obiektywnego, że zostały spełnione wymagania odnośnie konkretnego użycia lub zastosowania.

Obowiązujące obecnie metody analityczne cementu zawarte są w następujących normach:

PN-EN 196-2:2006: Metody badania cementu - Część 2: Analiza chemiczna cementu.

PN-EN 196-10:2008: Metody badania cementu - Część 10: Oznaczanie w cemencie zawartości chromu(VI) rozpuszczalnego w wodzie.

Są to polskie odpowiedniki normy europejskiej EN 196-2:2005, zawierające procedury stosowane w krajach Unii Europejskiej.

Przedmiotem norm PN-EN 196-2:2006 i PN-EN 196-10:2008 dotyczących analizy cementu są poniższe oznaczenia.

- Straty prażenia; pozostałości nierozpuszczalnej w kwasie solnym i węglanie sodu; pozostałości nierozpuszczalnej w kwasie solnym oraz wodorotlenku potasu - metodami wagowymi.
- Siarczany po przeliczeniu na SO_3 - metodą wagową.
- Dwutlenek krzemu SiO_2 - metodą wagową, rozpuszczony SiO_2 – fotokolorymetrycznie.
- Tlenek żelaza(III) Fe_2O_3 – m. miareczkowania kompleksometrycznego.
- Tlenek glinu Al_2O_3 - metodą miareczkowania kompleksometrycznego.
- Tlenek wapnia CaO - metodą miareczkowania kompleksometrycznego.
- Tlenek magnezu MgO - metodą miareczkowania kompleksometrycznego.
- Tlenek sodowy Na_2O i potasowy K_2O (często wyrażonych jako Na_2O) – metodą fotometrii płomieniowej.
- Tlenek manganu(II) MnO - metodą spektrofotometryczną.
- Siarczki S^{2-} - jodometrycznie.
- Chlorki Cl^- - metodą miareczkowania strąceniowego.
- Chrom (VI) rozpuszczalny w wodzie; m. spektrofotometrii absorpcyjnej.

Jak widać większość normowych procedur analitycznych badania makro-składników w spoiwach oparta jest na klasycznych metodach analizy chemicznej.

10.6.1. Metody roztwarzania cementów

Wszystkie procedury roztwarzania cementu i wagowego oznaczenia krzemionki polegają na:

- Roztworzeniu cementu

(związki krzemu wytrącają się w postaci koloidu, natomiast pozostałe składniki cementu w formie jonowej są przygotowane do oznaczeń jakościowych i ilościowych).

- Przeprowadzeniu koloidalnych roztworów kwasów krzemowych do postaci skondensowanej (powstanie bardzo słabo rozpuszczalnego żelu kwasów polikrzemowych o ogólnym wzorze $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), dogodnej do sączenia, tak aby osad zawierał prawie całkowitą krzemionkę i bez zanieczyszczeń (ew. osadów innych składników).

Można wyróżnić wiele sposobów roztwarzania próbek cementu i kondensacji kwasów krzemowych. Metody zaproponowane w normie PN-EN 196-2:2006 obejmują dwa warianty postępowania (rys. 10.6.):

- Rozkład próbek badanego cementu przez stapianie z Na_2O_2 , rozpuszczenie stopu w HCl i kondensację oraz koagulację kwasów krzemowych na dwa sposoby:
 - przez dodatek stężonego HCl i roztworu poli(tlenku etylenu) jako metoda wzorcowa,
 - przez dwukrotne odparowanie do sucha z kwasem solnym HCl jako metoda alternatywna.
- Roztworzenie próbek cementu w stężonym HCl z dodatkiem NH_4Cl , który w wyniku wysalania przyspiesza proces żelowania (kondensacji i koagulacji) kwasów polikrzemowych jako metoda alternatywna.

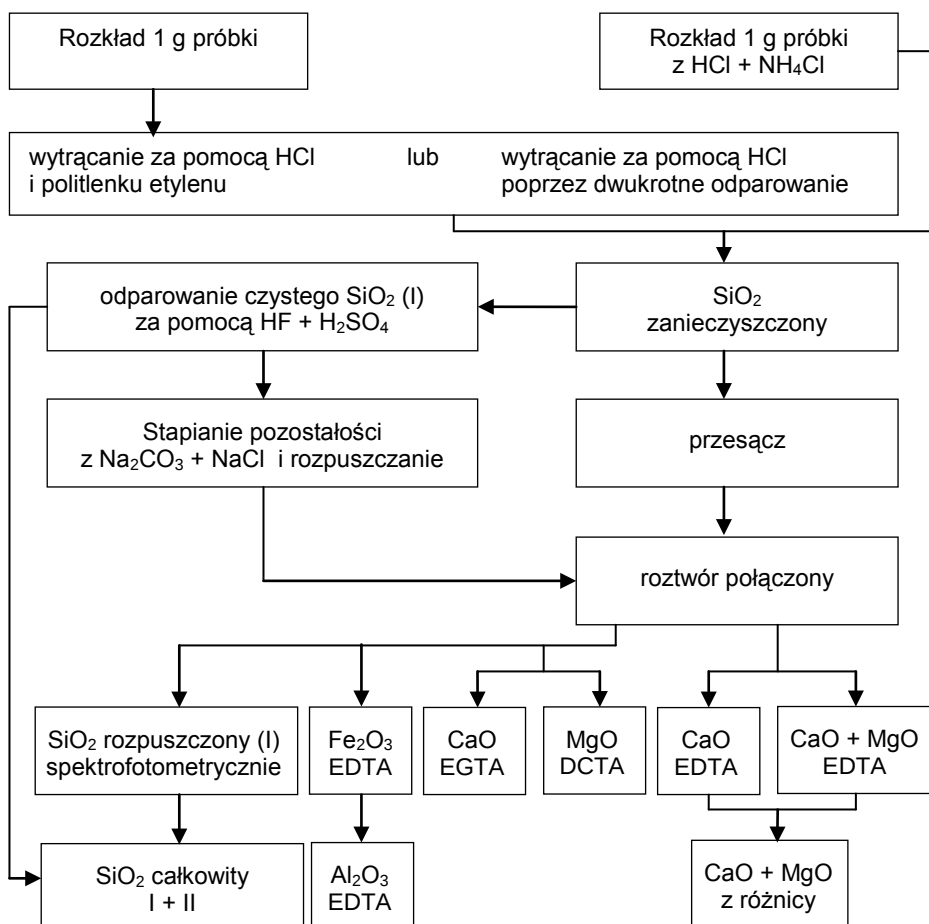
Metoda roztwarzania cementu portlandzkiego i kondensacji kwasów krzemowych opisana w dawnej normie PN-78/B-04301 polega na roztworzeniu cementu w HClO_4 - kwas chlorowy(VII) przyspiesza proces wydzielania krzemionki, wydzielaniu SiO_2 przez ogrzewanie z wrzącym kwasem nadchlorowym, odsączeniu wydzielonego osadu krzemionki i jej wagowym oznaczeniu.

10.6.2. Oznaczenia makroskładników cementu klasycznymi metodami normowymi

Obie normy: PN-EN 196-2:2006 oraz PN-78/B-04301:1978 zalecają oznaczanie makroskładników w przeliczeniu na tlenki wapnia i magnezu oraz tlenek żelaza i glinu metodą objętościową - miareczkowania kompleksometrycznego. Natomiast siarkę w przeliczeniu na SO_3 metodą wagową. Wszystkie wymienione oznaczenia makroskładników cementu należą do chemicznych metod klasycznych, opisanych w rozdziale 8 Analiza ilościowa.

Oznaczenie zawartości tlenków żelaza, glinu, wapnia, magnezu metodą kompleksometryczną

W roztworze po oddzieleniu krzemionki w jednej próbce oznacza się żelazo i glin, natomiast w dwóch jednocześnie wapń i wapń + magnez. Z różnicy wyników obu miareczkowań oblicza się zawartość magnezu.



Rys. 10.6. Schemat przebiegu analizy chemicznej cementu portlandzkiego według polskiej normy PN-EN 196-2:2006. Oznaczanie głównych składników (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO)

Miareczkowanie jonów wapnia za pomocą EGTA i magnezu DCTA

Norma obecnie obowiązująca PN-EN 196-2:2006 dopuszcza dwa warianty oznaczenia wapnia i magnezu w cemencie przedstawione w tabeli 10.5. Procedury oznaczeń wg metody odniesienia (wzorcowej), polegają na oznaczeniu oddzielnie jonów wapnia w miareczkowaniu kompleksometrycznym z użyciem titranta EGTA, i jonów magnezu z DCTA. Punkt końcowy miareczkowania wyznacza się spektrofotometrycznie na podstawie zmian absorbancji przy określonej długości fali.

W tego typu pomiarach spektrofotometr powinien być wyposażony w odpowiedni czujnik, który zanurza się w roztworze miareczkowanym.

Tabela 10.5. Oznaczanie tlenków wapnia i magnezu oraz tlenku żelaza i glinu metodą miareczkowania kompleksometrycznego, wg PN-EN 196-2:2006.
Przeszkadzające składniki maskowane są zwykle TEA – trietanolaminą.

Oznaczany składnik	pH	Titrant	Wskaźnik	PK miareczkowania
Ca²⁺ jako CaO	12,5	metoda wzorcowa EGTA	mureksyd kalceina	zmiany absorbancji $\lambda = 620$ nm (mur.) i 520 nm (kalceina)
	12-13	metoda alternatywna EDTA	kalces	zmiana zabarwienia z różowofioletowej na niebieską
Mg²⁺ jako MgO	10,5	metoda wzorcowa DCTA	błękit metylotymolowy	zmiany absorbancji przy $\lambda = 620$ nm
Ca²⁺ + Mg²⁺ jako CaO + MgO	10	metoda alternatywna EDTA	metaloftaleina + czerwień metylowa + zieleń naftalowa	zmiana zabarwienia z różowej na żółtą
Fe³⁺ jako Fe ₂ O ₃	1,5	EDTA	kwasy salicylowy	zmiana zabarwienia z fioletowej na bezbarwną
Al³⁺ jako Al ₂ O ₃	3,2	EDTA	wersenian miedzi + PAN	Zmiana zabarwienia z różowofioletowej na żółtą
EGTA - roztwór kwasu etylenoglikolobis(2-aminoetylotetraoctowego) o sumarycznym wzorze C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ DCTA - roztwór kwasu trans-1,2-diaminocykloheksano-tetra octowego o sumarycznym wzorze C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₈				

Miareczkowanie jonów wapnia i magnezu za pomocą EDTA – metody alternatywne

Wapń oznacza się w części przesączu, pozostałego po oddzieleniu bezwodnika kwasu krzemowego. Roztwór doprowadza się wstępnie roztworem wodorotlenku potasowego do pH = 3–5, dodaje trietanolaminę w celu skompleksowania jonów przeszkadzających: żelaza, glinu oraz niewielkich ilości jonów manganu i tytanu. Następnie wprowadza się do roztworu mianowany roztwór EDTA w ilości nieco mniejszej niż potrzeba na zmiareczkowanie jonów wapnia w celu związania możliwie dużej ilości jonów wapniowych jeszcze przed podniesieniem pH roztworu do pH = 12 i wytrąceniem wodorotlenku magnezowego. Taki sposób postępowania zapobiega adsorpcji jonów wapnia na osadzie wodorotlenku magnezowego.

Miareczkowanie w roztworze o pH = 12 jest selektywne, ponieważ wytrącony przy tym pH wodorotlenek magnezu nie reaguje z EDTA. Jako wskaźnik miareczkowania wapnia stosuje się kalces, tworzący z jonami wapnia kompleks o barwie różowofioletowej, podczas gdy barwa wolnego wskaźnika jest niebieska.

Oznaczenie zawartości siarczanów metodą wagową

Metoda wg normy PN-EN 196-2:2006 polega na roztworzeniu próbki cementu w roztworze kwasu solnego z dodatkiem chlorku amonowego, wytrąceniu z przesączu jonów siarczanowych w postaci siarczanu(VI) baru roztworem chlorku baru, wyprażeniu i zważeniu osadu. (Patrz rozdział 6 i 8).

Strącenie siarczanu (VI) baru, wg reakcji: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4$ wykonuje się w temperaturze wrzenia, powstałą zawiesinę pozostawia na kilka godzin w celu rekrytalizacji i strącenia osadu grubokrystalicznego. Przy wytrącaniu chlorek baru dodawać należy kroplami, ciągle mieszając roztwór, w celu uniknięcia okluzji chlorku w osadzie. (Okluzja – zjawisko mechanicznego zamykania obcych jonów lub cząsteczek we wnętrzu kryształów osadu).

Po przemyciu i wstępnym wysuszeniu osadu, sączek należy spalić w otwartym tyglu bez oddzielenia osadu. Wynik podaje się w przeliczeniu na SO_3 .

Oznaczenie chlorków w cementach

Oznaczenie polega na rozpuszczeniu próbki cementu w gotującym się roztworze kwasu azotowego w celu jej rozkładu i usunięcia siarczków. Rozpuszczone chlorki można oznaczyć metodami miareczkowania strąceniowego (patrz rozdział 8), wytrącając chlorek srebra roztworem azotanu srebra zgodnie z reakcją: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$.

Wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania można przeprowadzić metodą Mohra w obecności chromianów lub instrumentalnie metodą potencjometryczną z zastosowaniem chlorkowej elektrody jonoselektywnej.

Norma PN-EN 196-2:2006 zaleca zastosowanie metody Volharda, która polega na wytrąceniu chlorków, obecnych w roztworze po roztworzeniu cementu, nadmiarem roztworu azotanu srebrowego. Powstały osad AgCl oddziela się i odrzuca. Następnie nadmiar jonów srebra obecnych w przesączu odmiareczkowie się roztworem rodanku potasu wobec wskaźnika jonów żelaza(III). Po wytrąceniu nadmiaru jonów srebra rodankiem, wg reakcji:

$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$ pierwsza kropla nadmiaru titranta w PK, tworzy z jonami Fe^+ czerwono-brunatny kompleks $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

10.6.3. Instrumentalne metody analizy cementu

Do kontroli składu surowcowego i jakości produktów w przemyśle powszechnie stosuje się metodę fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF).

Do oznaczania chemicznego składu cementów i innych spoiw mineralnych mają zastosowanie również inne szybkie metody instrumentalne, takie jak ASA i ICP AES, umożliwiające oznaczenie zarówno głównych, jak i śladowych składników badanego spoiwa z jednej roztworzonej próbki.

Najważniejszy i najbardziej czasochłonny jest etap przygotowania, w tym roztworzenia próbek do badań. Jednak zastosowanie nowoczesnych metod roztwarzania pod zwiększonym ciśnieniem i z użyciem energii mikrofalowej znacznie ułatwia wykonanie takich analiz.

Płomieniowa metoda ASA umożliwia oznaczenie sodu, potasu, żelaza, magnezu, glinu, wapnia i krzemu oraz metali śladowych. Precyzja oznaczenia żelaza i magnezu jest zbliżona do precyzji oznaczeń tych pierwiastków metodą klasyczną, w przypadku analizy glinu, wapnia i krzemu wyniki cechuje mniejsza powtarzalność i dokładność.

Jeszcze większe możliwości oznaczania składu cementów stwarza metoda ICP AES, która umożliwia równoczesne oznaczanie ok. 20 pierwiastków w roztworze w ciągu kilku minut, w tym również anionów występujących w cemencie, takich jak siarczany czy fosforany. Należy jednak podkreślić, że w przypadku głównych składników spoiw, takich jak SiO_2 , CaO i Al_2O_3 , dokładność analiz instrumentalnych ustępuje dokładności oznaczeń klasycznych.



Fot. 10.2. Fluoroscencyjny spektrometr rentgenowski XRF z dyspersją długości fali do badania składu stałych próbek cementowych w laboratorium cementowni Chełm

Analiza ilościowa i jakościowa cementu w postaci **próbek stałych** prowadzona jest z wykorzystaniem metod instrumentalnych. Najbardziej polecana jest fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (ang. *X-ray fluorescence* – XRF). Metoda XRF nazywana także metodą wtórnej emisji promieni rentgenowskich opiera się na pomiarze widm rentgenowskich powstałych w efekcie wzbudzenia próbki wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim.

Emitowane widmo rentgenowskie jest charakterystyczne dla danego pierwiastka w analizowanej próbce i po rozszczepieniu w spektrometrze stanowi podstawę do analizy jakościowej i ilościowej.

Do analizy służą specjalne urządzenia zwane spektrometrami fluorescencji rentgenowskiej. Możliwe jest analizowanie cieczy, proszków i zwartych ciał stałych. Nawet tak wysokiej klasy analizatory rentgenowskie, muszą być okresowo kontrolowane klasycznymi metodami normowymi. Brak na rynku certyfikowanych materiałów odniesienia o zbliżonym składzie do surowców i produktów występujących w przemyśle cementowym, które można by wykorzystać do kalibracji spektrometru rentgenowskiego, powoduje, że często konieczne jest sporządzenie takich substancji wzorcowych na podstawie wyników analitycznych uzyskanych dokładnymi metodami normowymi, w większości opartymi na klasycznej analizie chemicznej.

10.7. PROCESY WIĄZANIA I TWARDNIENIA CEMENTU

Spoiva zarobione z wodą stanowią zaczyn, a po utwardzeniu tworzą „sztuczny kamień”.

- Zaczyn wymieszany z odpowiednio dobranym kruszywem drobnoziarnistym (piasek) tworzy **mieszanke zaprawy**.
- Po dodaniu kruszywa grubszego - **mieszanke betonową**.
- Po stwardnieniu uzyskuje się odpowiednio - *zaprawę i beton*.

Mieszanke betonowa składa się ze spoiva, piasku, kruszywa grubego i wody czyli zaprawy i wypełniacza w postaci żwiru oraz dodatków i domieszek. Podstawowym składnikiem betonu decydującym o jego wytrzymałości jest cement.

Wiązanie i twardnienie spowodowane jest reakcjami chemicznymi:

- **uwodnienia (hydratacji)** - w odniesieniu do wszystkich spoiw,
- **hydrolizy** - w przypadku spoiw hydraulicznych,
- **karbonatyzacji** - w przypadku: spoiw wapiennych, wiązania i twardnienia szkła wodnego, w ostatnim stadium twardnienia cementu portlandzkiego.

10.7.1. Wiązanie cementu portlandzkiego

W technologii betonu jest to zbiór procesów fizycznych i reakcji chemicznych zachodzących po zmieszaniu cementu z wodą. Tworzy się urabialna masa plastyczna, która stopniowo traci właściwości plastyczne. Okres ten nazywa się **wiązaniem**. Następnie w znacznie dłuższym okresie **twardnienia** wzrasta stopniowo wytrzymałość tej masy. Wyjaśnienie zachodzących tu procesów nie jest łatwe, gdyż cement stanowi mieszaninę wielu związków, które reagując z wodą, wytwarzają szereg różnych produktów.

Dla uproszczenia można powiedzieć, że reakcje przebiegają na powierzchni ziaren cementu oraz zachodzi roztwarzanie w fazie ciekłej składników cementu i niektórych produktów zachodzących reakcji. Powszechnie wszystkie procesy wiązania i twardnienia określa się skrótowym mianem hydratacji cementu.

Z punktu widzenia chemicznego niektóre fazy rozpuszczają się kongruentnie (bez przemian chemicznych) i ulegają tylko **hydratacji**, inne rozpuszczają się inkongruentnie — z rozkładem chemicznym, ulegając **hydrolizie**. Można rozpatrywać odrębnie reakcje poszczególnych faz mineralogicznych z wodą (hydratacja i/lub hydroliza), a następnie reakcje syntezy między tymi związkami bądź produktami ich hydrolizy. Rozważa się tu zarówno **właściwości hydrauliczne**, a więc zdolność cementu po zmieszaniu z wodą do twardnienia w powietrzu i w wodzie, jak i właściwości **pucolanowe**, tzn. zdolność mineralnego dodatku do cementu do wykazania właściwości hydraulicznych w obecności wody i wodorotlenku wapniowego.

Istnieje szereg teorii tłumaczących procesy wiązania i twardnienia cementu. Najstarsza, krystalizacyjna wg Le Chateliera i późniejsze koloidalne oraz rozwój technik instrumentalnych dają podstawę do coraz głębszego wyjaśniania tych skomplikowanych procesów.

Według najnowszych teorii w procesie wiązania i twardnienia cementu można wyróżnić trzy kolejne etapy tych procesów:

- Okres wstępny, w którym składniki cementu rozpuszczają się w wodzie aż do wytworzenia roztworu nasyconego;
- Okres wiązania, w którym z roztworu przesyconego wydzielają się trudno rozpuszczalne produkty reakcji w postaci koloidalnej, przy czym w miarę postępu zwiększa się ilość wytworzonego żelu;
- Okres twardnienia, w którym, następuje częściowe przekrystalizowanie żelu i wytworzenie układu złożonego zarówno z ziaren krystalicznych, jak i cząsteczek koloidalnych, które dopiero po długim okresie przechodzą w stan krystaliczny.

Reakcje hydratacji cementu

Hydratacja rozpoczyna się od razu po wymieszaniu cementu z wodą pod wpływem jej działania i przez pierwsze 24 godziny jest bardzo podatna na

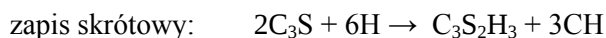
zmiany temperatury. Już zostało wyjaśnione, że podczas tego procesu niektóre minerały cementu ulegają hydratacji (przyłączanie wody), a inne rozpuszczają się z rozkładem danego minerału na części składowe, czyli podlegają hydrolizie.

Mechanizm wiązania faz krzemianowych można przedstawić jako procesy hydratacyjno-hydrolityczne, a więc reakcje tworzenia się hydroksykrzemianów z jednoczesnym wydzieleniem wolnej zasady wapniowej.

Stechiometryczne modele hydratacji alitu i belitu wskazują na jakościową identyczność powstających produktów. Różna jest jednak ilość Ca(OH)_2 wydzielanego przez każdy z tych krzemianów w reakcji z wodą.

Procesy te można przedstawić następującymi równaniami:

Wiązanie alitu:

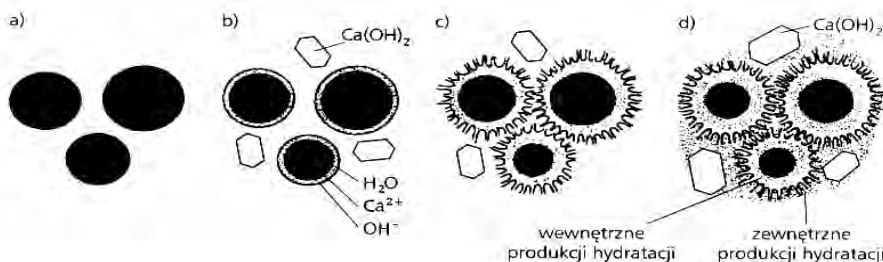


Wiązanie belitu:



Opisane wyżej reakcje hydratacji krzemianowych faz cementu są tylko modelowe. W praktyce skład powstałych hydratów jest bardziej złożony, zależy od zanieczyszczenia obydwu faz i ilości wody zarobowej. Powstające produkty nie są związkami ściśle stechiometrycznymi, tak jak to występuje w związkach krystalicznych, lecz tworzą żele koloidalne o uproszczonej budowie C-S-H.

Schemat procesu hydratacji cementu został zilustrowany na rysunku 10.6.



Rys. 10.7. Schemat procesu hydratacji cementu: a) ziarna cementu w wodzie, b) utworzenie warstwy żelu na ziarnach, c) rozerwanie warstwy żelu pod ciśnieniem osmotycznym i narastanie wtórnego żelu C-S-H, d) wypełnienie porów w zaczynie po dłuższym okresie hydratacji, w wyniku powstawania żelu; czarne kółka-ziarna cementu, białe krystalizaty-fazy krystaliczne, zakropkowane pręciki i kropki-żel C-S-H (L. Czarnecki)

Hydratacja alitu zachodzi dużo szybciej niż belitu. W temperaturze pokojowej faza C-S-H ma postać żelu o niskim stopniu wykrystalizowania, natomiast wraz z jej wzrostem (powyżej 100°C) przybiera postać zupełnie krystaliczną. Faza ta decyduje o wytrzymałości zaczynu cementowego. Powstający wraz z nią wodorotlenek wapniowy Ca(OH)_2 odpowiada za zasadowy odczyn zaczynu ($\text{pH} = 12,5$). Odczyn ten jest gwarantem trwałości fazy CSH i stali zbrojeniowej w żelbecie, aczkolwiek wodorotlenek wapnia jest zdecydowanie najsłabszym ogniwem zaczynu, gdyż ulega bardzo szybkiemu rozpuszczaniu i zmniejsza odporność stwardniałego zaczynu na korozję chemiczną w środowisku kwaśnym. Wodorotlenek wapnia w warunkach wilgotnych łączy się z dwutlenkiem węgla (CO_2) z powietrza i powoduje proces karbonatyzacji. Ilość powstającego Ca(OH)_2 zwiększa się znacznie wraz ze wzrostem zawartości alitu w cemencie.

Procesy hydratacyjne faz glinianowych i glinianożelazianowych są jeszcze bardziej skomplikowane, szczególnie w obecności gipsu (dihydratu siarczanu wapnia) dodawanego do cementu, jako regulatora wiązania.

Hydratacja glinianu wapniowego przebiega bardzo szybko i towarzyszy jej duża ilość wydzielanego ciepła. W jej wyniku powstają uwodnione gliniany o różnej zawartości wody w zależności od temperatury oraz wilgotności. Hydraty te wraz ze wzrostem ilości Ca(OH)_2 przechodzą w C_3AH_6 , jedyny trwały związek o regularnej budowie, który wpływa na wytrzymałość stwardniałego zaczynu cementowego. W niskiej temperaturze, powstaje głównie C_4AH_{13} , o niskich parametrach wytrzymałościowych.

W obecności gipsu tworzą się dwie fazy siarczanoglinianów wapnia. Fazy te w postaci dużych kryształów osadzają się na powierzchni glinianów i blokują dostęp wody do dalszej reakcji.

Pierwsza z nich nazywana jest fazą trójsiarczanową (ettryngit, in. sól Candlota) i powstaje zgodnie poniższym równaniem:



Druga faza, zwana monosiarczanową, jest tworzona w miarę wyczerpywania się gipsu i ma postać: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Obecność gipsu wpływa hamująco na szybkość wiązania cementu. Cement pozbawiony gipsu wykazałby tak szybkie wiązanie, że użytkownikowi zabrakłoby czasu na przygotowanie mieszanki betonowej, jej transport i ułożenie w formach lub deskowaniach.

Fazy klinkierowe zawierające żelazo (C_4AF) nie zmieniają zasadniczego schematu hydratacji, jest tylko od nich wolniejszy. Znajdująca się w cemencie faza ferrytowa powoduje, że w produktach hydratacji jon glinowy może być w różnym stopniu zastępowany jonami żelazowymi (w krystalochemii – diadochia). W wyniku hydratacji fazy ferrytowej powstają z reguły $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$ oraz $\text{C}_2(\text{A},\text{F})\text{H}_8$.

W przypadku, gdy hydratacja C_4AF odbywa się w obecności gipsu tworzy się $C_3(A,F) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Hydrat ten po wyczerpaniu się gipsu przekształca się w $C_3(A,F) \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

Skład objętościowy poszczególnych faz stwardniałego zaczynu cementowego przedstawia się następująco:

- amorficzna faza (żel) C-S-H stanowi 55 %, przy czym pory żelowe zajmują około 25 % objętości tej fazy,
- kryształy wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$ (faza CH) obejmują 20 % zhydratyzowanego cementu,
- kryształy etryngitu i monosiarczanu stanowią 10 %,
- pory kapilarne powstałe po odparowaniu wody zajmują 15 %.

10.7.2. Kinetyka hydratacji cementu

Czynniki wpływających na kinetykę hydratacji cementu.

- **Klasa wytrzymałości cementu** - kształtowana składem mineralnym, stopniem rozdrobnienia, zawartością gipsu. Cement bogaty w alit szybciej ulega hydratacji i osiąga większą wytrzymałość, aniżeli cement o dużej zawartości belitu Tabela 10.6.
- **Sole zawarte w wodzie zarobowej** – reagując ze składnikami zaczynu cementowego mogą przyspieszać lub opóźniać reakcje, wpływając też na jakość betonu.
- **Domieszki regulujące czas wiązania** – wprowadzane celowo do cementów, dla wymaganej względami praktycznymi modyfikacji szybkości hydratacji oddziałują chemicznie na jeden lub więcej składników cementu.
- **Temperatura** – wzrost temperatury przyspiesza reakcje hydratacji, jej spadek natomiast je wydłuża. W temperaturze $-10^{\circ}C$ reakcje chemiczne nie zachodzą.

Szybkość wiązania cementu można regulować stosując odpowiednie dodatki:

- **opóźniające**: gips, siarczan glinowy,
- **przyspieszające**: węglany sodu lub potasu, chlorki i azotany wapniowe lub magnezowe.

Materiały wykonywane na bazie cementu, do których należą **zaprawy oraz betony**, są jednymi z najczęściej wykorzystywanych materiałów budowlanych. Powstają one w wyniku wiązania oraz twardnienia odpowiednio sporządzonej mieszanki, której podstawowymi składnikami są połączone we właściwych proporcjach **cement, woda zarobowa oraz kruszywo**.

Tabela 10.6. Charakterystyka procesów hydratacji poszczególnych składników cementu

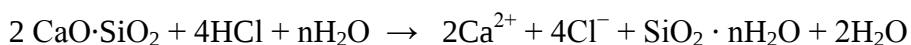
Składnik	Szybkość hydratacji	Ciepło hydratacji	Wytrzymałość mechaniczna
C ₃ S	średnia	średnie	duża
C ₂ S	mała	małe	powolny wzrost
C ₃ A	b. duża gwałtowna	duże	mała
C ₃ A + C $\bar{\text{S}}$ H ₂	duża	bardzo duże	mała
C ₄ AF	mała	średnie	mała ale powolny wzrost
C ₄ AF+ C $\bar{\text{S}}$ H ₂	średnia	średnie	mała

Pomimo, że materiały sporządzane z cementów są popularne i mamy o nich obecnie bardzo dużą wiedzę teoretyczną, zdarza się czasami, że po ich wykonaniu nie spełniają założonych przy projektowaniu wymagań lub ulegają nieoczekiwanej korozji. Właśnie w takich przypadkach konieczna jest klasyczna analiza chemiczna produktu jak i substratów w celu uzyskania jak najwięcej informacji. Analiza taka nie należy do łatwych zadań, ponieważ zaprawy a tym bardziej betony nie są fazowo jednorodne.

10.8. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WAPNIA W CEMENTIE PORTLANDZKIM

Cel ćwiczenia: Zapoznanie się z klasycznymi metodami analizy cementu. Oznaczenie tlenku wapnia w ramach gromadzenia danych potrzebnych do określenia namiaru surowcowego oraz do obliczenia składu mineralogicznego cementu.

Kwas solny reaguje z cementem rozkładając związki w nim zawarte i tworzy połączenia rozpuszczalne w wodzie.



Podczas ogrzewania roztworzonej próbki cementu w HCl i z kwasem utleniającym kwasy krzemowe przechodzą w formę trudno rozpuszczalną w wodzie i możliwą do oddzielenia na drodze filtracji.

Chlorek amonu ułatwia rozpuszczanie się związków trudno rozpuszczalnych wskutek efektu zwanego solnym. Kationy obecne w roztworze po roztwarzaniu: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} i Fe^{3+} reagują z wersenianem sodowym (sól disodowa kwasu etylenodiamino-tetraoctowego, EDTA) w stosunku molowym 1 : 1, tworząc związki kompleksowe.

W środowisku silnie zasadowym jony magnezowe wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnego wodorotlenku $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a jony glinowe i żelazowe tworzą z trójetanoloaminą tak trwałe związki kompleksowe, że dobierając odpowiednie warunki można w otrzymanej do analizy mieszaninie oznaczyć tylko jony wapniowe.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Przygotowanie próbki do analizy

Wariant zgodny z PN-EN 196-2:2006 metoda alternatywna

Do zlewki 100 ml odważyć ok. $(0,5 \pm 0,001)$ g cementu (*a*), dodać ok. 0,5 g chlorku amonu i dokładnie **mieszać pręcikiem szklanym**. **Ostrożnie dodać 10 cm³ stężonego kwasu solnego 1:1**, przy czym należy uważać, aby spływał on po ściankach zlewki. Zlewkę nakryć szkiełkiem zegarkowym. Po zakończeniu burzliwej reakcji dodać 6 – 8 kropli kwasu azotowego mieszając pręcikiem szklanym.

Przykrytą zlewkę ogrzewać ok. 30 min. do odparowania wody. W lejku ilościowym poprawnie umieścić sącdek bibułowy (patrz rozdział 6).

Zawartość zlewki należy przesączyć przez „miękki” sącdek do kolby pomiarowej 250 cm³. Gąłaretowatą masę osadu przenieść na sącdek, możliwie w całości bez rozcieńczenia. Wszystkie cząstki osadu pozostałe na ściankach zlewki usunąć łopatką i też przenieść na sącdek. Zlewkę i osad spłukać gorącym rozcieńczonym kwasem solnym (0,01-molowym). Cały roztwór powinien przesączyć się przez sącdek. Następnie osad i sącdek przemyć wielokrotnie niewielkimi ilościami gorącej wody do zaniku chlorków.

Sprawdzenie chlorków wykonać za pomocą roztworu azotanu srebra. W tym celu pobrać kilka kropel (2 – 3) przesączu przenieść na szkiełko zegarkowe i nanieść przy pomocy zakraplacza 2 – 3 krople AgNO_3 . Jeżeli w przesączu są obecne chlorki to krople roztworu na szkiełku zmętnieją wskutek tworzenia się trudno rozpuszczalnego osadu: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$.

Osad należy wówczas jeszcze płukać gorącą wodą, aż osad chlorku srebra nie będzie się pojawiać. Wodę z przemywania zbierać w tej samej kolbie pomiarowej 250 cm³.

Osad z sączkiem odrzucić, a roztwór w kolbie miarowej rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski, zatkać korkiem i **bardzo starannie wymieszać!!!**

Roztwór ten służyć będzie do oznaczania jonów wapnia metodą miareczkowania kompleksometrycznego.

2. Miareczkowanie kompleksometryczne jonów wapnia w roztworze (patrz rozdział 8 Analiza ilościowa)

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 25 cm³ badanego roztworu i rozcieńczyć wodą destylowaną do około 100 cm³. Dodać po 5 cm³ 10%-owego roztworu trietanolaminy, 10 cm³ 3 M roztworu NaOH, szczyptę wskaźnika o nazwie kalces.

Roztwory w kolbach miarowych miareczkować z biurety 0,025 M roztworem wersenianu sodowego (EDTA) do zmiany zabarwienia z fioletowego na czysto niebieskie (zanik fioletowego odcienia roztworu).

3. Podanie wyników

Po wypełnieniu nagłówka arkusza sprawozdawczego wpisać w tabeli:

- wielkość naważki cementu **a** w mg,
- ilości V_i cm³ roztworu EDTA zużytego na odmiareczkowanie kolejnych próbek,
- średnią arytmetyczną tych objętości, V_{sr} w cm³.

Obliczyć i wpisać do tabeli kolejno:

- masę CaO (**m**), jako średnią arytmetyczną próbek miareczkowanych,
- zawartość CaO w odważonej próbce cementu (m_s),
- procentową zawartość CaO w cemencie (**p**%).

Wzór sumaryczny na stężenie procentowe CaO w cemencie:

$$CaO\% = \frac{0,025 \cdot V_{analitu} \cdot 10 \cdot 56,08 \cdot V_{sr}}{1000 \cdot V_{analitu} \cdot a} \cdot 100\%$$

gdzie:

0,025 – stężenie zmianowanego roztworu EDTA w mol/dm³ (titrant)

10 – rozcieńczenie roztworu cementu (analitu),

56,08 – masa molowa CaO w mg/mmol,

1000 – przelicznik dm³ na cm³,

a – naważka cementu (g)

$V_{analitu}$ – miareczkowana objętość próbki roztworu cementu w cm³ (25cm³).

Przykład obliczania wyników:

Naważka cementu wynosiła $a = 445$ mg.

Na zmiareczkowanie zużyto średnio $20,93 \text{ cm}^3$ $0,025 \text{ M}$ EDTA

1 mol EDTA reaguje z 1 molem jonów wapniowych, dlatego:

1 cm^3 $0,025 \text{ M}$ EDTA zawiera $0,025 \text{ mmol}$ EDTA i tyle samo moli Ca^{2+}

$$\begin{array}{ccc} V_{\text{sr}} & - & x \text{ mmol} \end{array}$$

$$x = V_{\text{sr}} \cdot 0,025 \text{ mmol EDTA}$$

$$x = 20,93 \cdot 0,025 = 0,52 \text{ mmol Ca}^{2+}$$

masa 1 molowa $\text{CaO} \rightarrow M_{\text{CaO}} = 56,08 \text{ g/mol} = 56,08 \text{ mg/mmol}$

roztwór miareczkowany zawiera więc: $m (\text{mg CaO}) = V_{\text{sr}} \cdot 0,025 \cdot 56,08$

$$m = 20,93 \cdot 0,025 \cdot 56,08 = 29,34 \text{ mg CaO.}$$

Do analizy pobrano 25 cm^3 z 250 cm^3 roztworu cementu tj. 0,1 całej ilości, tak więc w próbce cementu było

$$m_s = 10 \cdot 29,34 = 293,4 \text{ mg CaO}$$

a procentowa zawartość CaO w cemencie wynosi

$$p_{\%} = \frac{293,4 \cdot 100}{445} = 65,9\% \text{ CaO}$$

Wzór sprawozdania:**OZNACZANIE WAPNIA W CEMENCIE**

Nr	Wielkość obliczana		Jednostka	Wyniki
1.	Naważka cementu	a	mg	
2.	Objętość EDTA zużyta na miareczkowanie próbki $V_{\text{śr}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$	V_1	cm ³	
		V_2	cm ³	
		V_3	cm ³	
3.		$V_{\text{śr}}$	cm ³	
4.	Ilość mmol Ca ²⁺ $x = V_{\text{śr}} \cdot 0,025$	x	mmol	
5.	Zawartość CaO w próbce miareczkowej $m = V_{\text{śr}} \cdot 0,025 \cdot 56,08$	m	mg CaO	
6.	Zawartość CaO w naważce $m_s = m \cdot R$ (rozcieńczenie)	m_s	mg CaO	
7.	Procentowa zawartość CaO w cemencie $c_p = m_s / a \cdot 100\%$	c_p mas.	%	

11. WODA W TECHNICIE – METODY UZDATNIANIA

Okolo 75% powierzchni globu ziemskiego pokrywają morza i oceany. Objętość wody będącej w ciągłym obiegu szacuje się na ok. 0,025% zasobów wody na Ziemi. Zapas pary wodnej w atmosferze zasilany jest przez parowanie mórz i oceanów w cyklu hydrologicznym. Z ogólnej ilości wód opadowych spadających na powierzchnię lądów 1/3 objętości odparowuje, 1/3 wzbogaca zasoby wód podziemnych i 1/3 spływa po powierzchni ziemi. Zaledwie 0,025% wszystkich zasobów, to wody słodkie (podziemne i powierzchniowe).

Krażenie wody w przyrodzie oraz fakt, iż jest ona bardzo dobrym rozpuszczalnikiem powoduje, że woda w przyrodzie nie występuje jako czysty chemicznie związek tlenu i wodoru. Jest ona zawsze bardzo rozcieńczonym roztworem soli, kwasów, zasad i gazów (Tabela 11.1.). Poza substancjami rozpuszczonymi mogą być w niej obecne związki koloidalne i zawieszone. Ilość i rodzaje substancji obecnych w wodach naturalnych mogą być różne i zależą od czynników naturalnych i antropologicznych (zanieczyszczeń).

Wody ogólnie można podzielić na:

- opadowe (0,04%) – deszcz, śnieg, grad;
- powierzchniowe (77,63%) – słodkie: jeziora, rzeki; słone: morza, oceany;
- podziemne (22,33%) – zaskórne (tuż pod ziemią); gruntowe (20–30 m pod ziemią); artezyjskie (na głębokości 300–800 m pod ciśnieniem).

Tabela 11.1. Charakterystyka wód naturalnych

Lp.	Parametr	Jednostka	Wody powierzchniowe	Wody podziemne
1	temperatura	°C	zmienna w ciągu roku od 0 do 25	stała w ciągu roku od 4 do 6
2	barwa	mg Pt/dm ³	od 20 do 200	od 5 do 10
3	mętność	mg SiO ₂ /dm ³	do 50	poniżej 1
4	pH		od 6,5 do 8,5	od 6 do 8
5	tlen rozpuszczony	mg O ₂ /dm ³	poniżej 5	nie występuje
6	żelazo	mg Fe/dm ³	śladowy	do 50
7	mangan	mg Mn/dm ³	do 0,3	do 2
8	dwutlenek węgla	mg CO ₂ /dm ³	śladowy	powyżej 100

Zużycie wody w gospodarce narodowej przedstawia się następująco:

- ponad 70% przypada na cele produkcyjne, w tym energetyka zużywa ponad 60%,
- 18–19% pobierają wodociągi - głównie na cele komunalne,
- 9–10% nawadnianie w rolnictwie i leśnictwie oraz hodowla ryb.

11.1. PODSTAWOWE PARAMETRY JAKOŚCI WODY

Podstawy klasyfikacji, jak i prezentacji stanu wód powierzchniowych i podziemnych reguluje Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW). Natomiast Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. określa klasyfikację dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód: Dz. U. z 2004 r. Nr 32, poz. 284.

Oceny jakości wody i jej przydatności do celów spożywczych czy przemysłowych dokonuje się na podstawie analizy wielu cech fizycznych, chemicznych i bakteriologicznych.

Według norm obowiązujących w Polsce oznacza się ponad 30 wskaźników zanieczyszczenia wody.

Do **fizycznych wskaźników** jakości wody należą: temperatura, zapach, smak, przezroczystość (lub mętność) oraz barwa.

Chemiczne wskaźniki jakości wody pozwalają określić jej skład i ocenić, czy woda zawiera domieszki szkodliwe dla zdrowia lub procesu przemysłowego. Ogólna ilość chemicznych wskaźników jakości wody jest znaczna.

Są to: odczyn, zasadowość, kwasowość, utlenialność, zawartość związków azotu, fosforanów, chlorków, siarczanów, związków żelaza, manganu, krzemu, twardość, sucha pozostałość i straty przy prażeniu, a także zawartość gazów (tlenu, dwutlenku węgla, siarkowodoru, chloru).

CHEMICZNE WSKAŹNIKI JAKOŚCI WODY (WYBRANE)

Odczyn wód naturalnych – pH

Odczyn wód naturalnych – pH waha się w granicach 6,8 – 7,3. Wody o niskim pH odznaczają się dużą korozyjnością, o wysokim – wykazują zdolność pienienia się. Odczyn wody określa się za pomocą barwnych wskaźników organicznych lub pehametrem.

Zasadowość wody

Zasadowość wody jest to zdolność do zobojętniania dodawanego kwasu mineralnego. Oznacza się ją zwykle metodą miareczkowania alkacymetrycznego kwasem solnym wobec odpowiedniego wskaźnika; fenoloftaleiny – zasadowość alkaliczna, oznaczana jako „p”, lub oranżu metylowego – zasadowość ogólna, oznaczana przez „m”. Oznaczenie można przeprowadzić też potencjometrycznie.

Tabela 11.2. Zależność zasadowości od składu wody

Zależność między „p” i „m”	stężenia jonów [mmol/dm ³]		
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
p = 0, m > 0	0	0	m
2p < m	0	p	m - 2p
2p = m	0	p	0
2p > m	2p - m	m - p	0
p = m	m	0	0

Zasadowość jest spowodowana obecnością wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków. Obecność tych związków jest niekorzystna, zwłaszcza dla wody kotłowej.

Zawartość związków żelaza i manganu.

Związki żelaza występują w wodach naturalnych na ogół w niewielkich stężeniach. W wodach powierzchniowych stężenie ich rzadko przekracza kilka mg/dm³. Niektóre wody podziemne zawierają jednak duże ilości żelaza sięgające do kilkudziesięciu mg/dm³.

W wodach podziemnych żelazo występuje w formie związków żelaza (II), dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Przy obecności tlenu w wodzie lub substancji utleniających, żelazo (II) ulega łatwo utlenieniu do żelaza (III), które wytrąca się w postaci wodorotlenku żelazowego lub tlenków żelaza. Żelazo w wodzie może występować w formie rozpuszczonej, koloidalnej lub jako zawiesina. Koloidy występują zwykle w obecności substancji organicznych, np. związków humusowych, w postaci nieorganicznych lub organicznych kompleksowych związków żelaza. Żelazo w wodzie może pochodzić z gruntu, ze ścieków przemysłowych, z wód kopalnianych oraz z korozji rur i stalowych zbiorników.

Obowiązujące przepisy ogólnoeuropejskie określają, że zawartość żelaza w wodzie przeznaczonej do spożycia nie może być większa niż 0,2 mg Fe/dm³.

Większa zawartość żelaza w wodzie do picia jest niepożądana, ponieważ obecność żelaza może powodować mętność wody i wpływa niekorzystnie na jej smak. Oznacza się je fotokolorymetrycznie.

11.2. TWARDOŚĆ WODY

Jest to jeden z ważniejszych parametrów wody mający wpływ na możliwości stosowania wody w przemyśle, a zwłaszcza w energetyce i chłodnictwie.

Rodzaje twardości wody

Właściwość wody zwana **twardością** wywołana jest obecnością rozpuszczonych w niej soli wapnia i magnezu oraz innych śladowych kationów wielowartościowych. Właściwość tę można rozpatrywać na kilka sposobów.

Tworłość całkowitą (ogólną) wody klasyfikuje się wg kationów:

Tw_{og} = tworłość wapniowa + tworłość magnezowa,

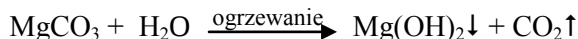
lub wg anionów:

Tw_{og} = tworłość węglanowa + tworłość niewęglanowa (stała).

Tworłość wapniową powodują rozpuszczone w wodzie sole wapnia i jest sumą tworłości **węglanowej** tj. $Ca(HCO_3)_2$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ i **niewęglanowej**, zwanej też tworłością **stałą** np. $CaCl_2$, $CaSO_4$, $CaSiO_3$.

Tworłość magnezową powodują analogicznie związki magnezu, które występują w wodzie naturalnej w mniejszych (ok. 10x) ilościach niż wapnia.

Tworłość węglanowa jest równa zasadowości ogólnej wody i określana jest niekiedy jako przemijająca, ze względu na rozkład wodorowęglanów podczas ogrzewania wody:



Powstałe w wyniku tych reakcji osady są głównymi składnikami kamienia kotłowego.

Jednostki tworłości wody

Do ilościowego oznaczania tworłości wody (zgodnie z polskimi normami PN-ISO 6059-1999) stosuje się jednostkę $mmol \cdot dm^{-3}$.

Tradycyjnie w literaturze spotyka się tzw. stopnie milivalowe [$mval \cdot dm^{-3}$], (*Val - to ilość substancji, która w danej reakcji chemicznej wymienia 1 mol elektronów*), w tym przypadku za jednostkę przyjmuje się tworłość wody, jaką nadaje połowa milimola jonów wapnia lub magnezu w $1 dm^3$ wody.

W Polsce używane są jeszcze tzw. stopnie niemieckie: 1° niemiecki odpowiada tworłości wody, odpowiadającej zawartości 10 mg CaO w $1 dm^3$ wody. (W praktyce zawartość soli wapnia i magnezu przelicza się na tlenek wapnia lub węglan wapnia).

W niektórych krajach używane są też inne jednostki tworłości wody (stopnie angielskie, francuskie, amerykańskie).

Oznaczenie ilościowe tworłości wody jest bardzo ważne, zwłaszcza dla wód stosowanych w kotłach parowych i przeznaczonych do chłodzenia. Jest to jedno z najpopularniejszych oznaczeń dotyczących jakości wody.

11.3. WYMAGANIA STAWIANE WODZIE DO CELÓW PRZEMYSŁOWYCH

Wymagania stawiane wodzie są różne i zależą od charakteru produkcji i jej przeznaczenia. W zależności od poziomu zanieczyszczeń i roli, woda musi spełniać określone wymagania a jeżeli nie spełnia - należy ją odpowiednio uzdatnić.

W wodach dla przemysłu zasadniczą rolę odgrywa jej skład chemiczny. Woda może być zastosowana bezpośrednio w procesie produkcyjnym jako surowiec – wówczas jej zanieczyszczenia mogą wpływać w istotny sposób na jakość i wydajność otrzymanego produktu. Ponadto może być stosowana jako woda energetyczna; chłodnicza bądź grzewcza. Powinna wówczas spełniać wymagania dobrej wymiany ciepła: być pozbawiona związków tworzących osady na ściankach zbiorników (mieć małą twardość), a jako woda zasilająca kotły parowe, niemal całkowicie pozbawiona twardości, gdyż nie powinna wytwarzać kamienia kotłowego (zwartych osadów nierozpuszczalnych krzemianów, siarczanów czy węglanów).

WODA DO CELÓW ENERGETYCZNYCH (GRZEWCA I CHŁODZĄCA)

Procesy chłodzenia i ogrzewania występują praktycznie we wszystkich dziedzinach przemysłu. Powszechnie stosowanym medium odbierającym ciepło jest woda i/lub powietrze.

Zastosowanie zarówno jednego jak i drugiego czynnika jest uzasadnione termodynamicznie i ekonomicznie, charakteryzują się bowiem powszechnością występowania i łatwą osiągalnością. Powietrze jest dostępne bez żadnych ograniczeń, aczkolwiek termodynamicznie jest zdecydowanie mniej korzystne od wody. Woda ma z kolei bardzo dobre właściwości termodynamiczne, ale dostępność wody odpowiedniej jakości jest ograniczona ze względu na występujący jej deficyt.

Na każdego mieszkańca Europy przypada średnio 4560 m³ wody, a w Polsce trzy razy mniej. Sytuację pogarszają też koszty jej uzdatniania. Jednakże fenomenalne właściwości fizykochemiczne wody powodują, że mimo tych wad jest wykorzystywana w różnych dziedzinach życia, a zwłaszcza w systemach transferu ciepła.

Właściwości cieplne wody

Woda ma jedno z najwyższych w przyrodzie ciepło właściwe, a więc dużą pojemność cieplną. Pojemność cieplna wyraża ilość ciepła, którą należy przemieścić do ciała, aby zwiększyć (zmniejszyć) jego temperaturę. Dlatego marznięmy podczas kąpieli w Bałtyku w temperaturze, która w powietrzu byłaby komfortowa. Istotną rolę odgrywa tu polarna (biegunowa) natura wody i tworzenie zespołów cząsteczkowych, zwanymi asocjatami lub klasterami, pokazane na rysunkach 1 i 2, w rozdziale Roztwory wodne – stany równowagowe.

Podczas ogrzewania wody, dostarczana energia w pierwszej kolejności "zużywana jest" na zerwanie wiązania wodorowego a dopiero potem zwiększa się energia kinetyczna cząsteczek, co skutkuje wzrostem temperatury. Ta wielka pojemność cieplna wody jest jednym z podstawowych czynników, które stabilizują klimat na Ziemi. Z tego też powodu substancje zawierające wodę wolniej niż inne zmieniają swoją temperaturę. Zatem pojęcie ciepła i temperatury są pojęciami, które dotyczą ciał makroskopowych, zawierających bardzo dużo cząstek i odnoszą się do grupy zjawisk, związanych z energią (ciepło) i stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy dawcą i biorcą tej energii (temperatura).

Woda wolniej paruje podczas podgrzewania w porównaniu z innymi pospolitymi cieczami. Za to zjawisko odpowiedzialne jest duże ciepło parowania. Wynika ono z faktu, że jak w przypadku pojemności cieplnej, część dostarczanej energii jest zużywana na rozbitcie wiązań wodorowych.

W krajach europejskich, co roku na energetykę zużywa się ogromne ilości wody, z czego ponad połowa wykorzystywana jest w chłodnictwie.

Woda występująca w przyrodzie stanowi wodny roztwór substancji nieorganicznych i organicznych, a wiąże się to z jej właściwościami, charakterystycznymi dla dobrego rozpuszczalnika. Zawiera również koloidy i zawiesiny a także aerozole zawarte w atmosferze, włączając w to jeszcze organizmy żywe. Taka mieszanina zakłóca przebieg procesów związanych z przenoszeniem ciepła.

Dopuszczalny poziom wartości wskaźników jakości wody, służące w procesach chłodzenia i ogrzewania, powinien zapewnić spełnienie następujących warunków:

- Utrzymanie na optymalnym poziomie efektywności energetycznej układu wymiany ciepła poprzez wyeliminowanie powstawania osadów (izolatorów ciepła). Warunki temperaturowe w takich układach, obecność tlenu z powietrza (zwłaszcza w układach chłodniczych), światło dzienne oraz obecność w wodzie związków, które mogą stanowić naturalną pożywkę, sprzyjają żywiołowemu rozwojowi mikroorganizmów. Są to kolonie bakterii i glonów, w postaci splecionych błon i śluzu, które utrudniają przepływ wody i wymianę ciepła.
- Zapewnienie trwałości elementów konstrukcyjnych instalacji, poprzez maksymalne ograniczenie korozji elektrochemicznej metalowych elementów instalacji a także korozji siarczanowej zbiorników betonowych. Korozja znacząco obniża zaprojektowany czas eksploatacji instalacji i zwiększa częstotliwość remontów. Produkty korozji, takie jak związki żelaza, mogą wpłynąć na przyspieszony rozwój kolonii bakterii żelazistych w przewodach wody, utrudniających jej przepływ.

Odpowiednio dobrane zabezpieczenie dla każdego rodzaju wodnej instalacji wypracuje wymierne korzyści ekonomiczne.

W układach gdzie woda odparowuje, zagęszczają się w niej rozpuszczone sole. Zbyt duże zagęszczenie może spowodować przekroczenie bariery ich rozpuszczalności w tych warunkach i zaczynają się procesy krystalizacji. W rezultacie powstaje zwarty osad na powierzchniach wymiennika ciepła w postaci kamienia kotłowego.



Fot. 11.1. Kamień kotłowy z rurek wymiennika ciepła

Kondycję wody do celów energetycznych określa się na podstawie wskaźników określających tzw. stabilność wody na podstawie poniższej reakcji.



Woda stabilna, to przypadek, kiedy procesy wg powyższej reakcji są w stanie równowagowym, tj. nie wytrąca się osad CaCO_3 (reakcja w kierunku na prawo), ani się nie rozpuszcza (na lewo). Taki stan utrzymuje stężenie dwutlenku węgla (CO_2), zwane równowagowym, którego ilość zależy od temperatury (rozpuszczalność gazów zmniejsza się ze wzrostem temperatury). Dlatego woda może być stabilna w masie wody obiegowej, natomiast przy gorących ściankach wymienników ciepła traci tę właściwość.

Woda do celów chłodniczych powinna być termostabilna (stabilna w zakresie 10°C) i nie może posiadać właściwości korozyjnych. Niedotrzymanie tych warunków powoduje, że w podwyższonych temperaturach (np. w wymiennikach ciepła) zwiększa się szybkość korozji a na ściankach urządzeń wytrąca się osad (tzw. kamień kotłowy), który już przy grubości 3 mm obniża wydajność urządzeń o ok. 50%. W Polsce, podobnie jak w innych krajach, co roku na energetykę zużywa się ok. 55% całkowitego poboru wody słodkiej, a z tego większość, bo około 95% służy do chłodzenia.

Wodę do zasilania kotłów parowych przygotowuje się w specjalny sposób, usuwając częściowo lub całkowicie rozpuszczone sole, które w czasie ogrzewania i odparowywania wody zatężają się i wytrącają w postaci twardego kamienia kotłowego.

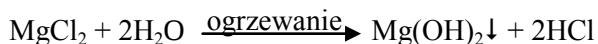
Powstała w ten sposób izolacja powoduje nie tylko straty ciepłe, ale może również doprowadzić do rozerwania kotła, gdy wskutek odprysknięcia kamienia nastąpi miejscowe przegrzanie wody i gwałtownie wytworzy się duża ilość pary.

Składnikami kamienia są zwykle trudno rozpuszczalne związki wapnia, magnezu i żelaza a ich rodzaj zależy od wody zasilającej i warunków eksploatacyjnych urządzenia.

Rozróżnia się trzy podstawowe typy **kamieni kotłowych**:

- kamień węglanowy, zawierający głównie CaCO_3
- kamień gipsowy, zawierający ok. 50% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- kamień krzemianowy o zawartości ok. 25% kwasu krzemowego H_2SiO_3 .

Szczególnie niebezpieczna w wodzie do zasilania kotłów jest obecność soli magnezu(II). Oprócz wytrącania się kamienia może zachodzić (groźna z punktu widzenia korozji) reakcja hydrolizy termicznej, z wytworzeniem mocnego kwasu, zgodnie z reakcją:



11.4. SPOSOBY UZDATNIANIA WODY

Wody spotykane w przyrodzie w większości nie nadają się bezpośrednio do celów spożywczych lub przemysłowych. Dlatego stosuje się odpowiednie procesy uzdatniania, które polegają na całkowitym lub częściowym usunięciu z wody zanieczyszczeń mechanicznych, koloidalnych oraz rozpuszczonych w niej soli (tabela 11.3).

Stosując określoną metodę oraz odpowiedni program uzdatniania, można sprostać najbardziej zróżnicowanym wymaganiom jakościowym wody: od wody zmiękczonej do ultra czystej, praktycznie pozbawionej wszelkich zanieczyszczeń.

Usuwanie zanieczyszczeń mechanicznych i koloidalnych

Usuwanie przeprowadza się najczęściej już w miejscu ujęcia; stosuje się przepuszczenie wody przez kraty, sita oraz opadanie zanieczyszczeń w specjalnych zbiornikach tzw. odstojnikach. Cząstki koloidalne usuwane są drogą koagulacji (dodanie odpowiednich substancji – koagulantów), a następnie filtracji czyli przepuszczania wody przez warstwy materiału o różnej granulaturze.

Tabela 11.3. Sposoby uzdatniania wody w zależności od jej przeznaczenia

Lp.	Przeznaczenie wody	Wymagana jakość	Sposoby uzdatniania
1.	Woda do picia i gospodarstwa domowego	brak bakterii chorobotwórczych, dobre wskaźniki organoleptyczne	klarowanie, usuwanie związków żelaza i poprawianie smaku, (filtrowanie), odkażanie, (chlorowanie, ozonowanie)
2.	Przemysł spożywczy	j.w., miękka	jw., zmiękczenie, ew. demineralizacja
3.	Przemysł włókienniczy	klarowna, bezbarwna, miękka	klarowanie, filtrowanie, zmiękczenie
4.	Przemysł budowlany	brak składników chemicznie agresywnych (kwas organiczne i mineralne), niedozwolone używanie ścieków, wód bagiennych	używane są wody z sieci wodociągowej i inne, w których zawartość składników jest zgodna z normą PN-EN 1008
5.	Przemysł papierniczy	klarowna, bezbarwna, miękka, wolna od mikroorganizmów	klarowanie, filtrowanie, koagulacja, usuwanie związków żelaza i manganu, zmiękczenie, chlorowanie
6.	Woda chłodnicza	niska temperatura, brak zawiesin i mikroorganizmów, termostabilna, niekorozyjna	odmulanie i uzdatnianie w obiegach zamkniętych, okresowe usuwanie substancji organicznych
7.	Woda do kotłów parowych	miękka lub całkowicie zdemineralizowana	filtrowanie, dekarbonizacja lub odsalanie

Odgazowanie

Polega na usunięciu aktywnych gazów O_2 i CO_2 . W przypadku CO_2 proces taki nosi nazwę **odkwaszania wody**. Najczęściej proces odgazowania przeprowadza się przepuszczając w przeciwnym kierunku powietrze pod ciśnieniem lub termicznie. W miarę ogrzewania wody, zmniejsza się rozpuszczalność gazów. W przypadkach, gdy wymagane jest całkowite usunięcie gazów (poniżej $0,01 \text{ mg } O_2/\text{dm}^3$), stosuje się odgazowanie chemiczne (dodawanie związków wiążących dane gazy). Tlen można usunąć przez dodanie hydrazyny H_2N-NH_2 , siarczanu (IV) sodu Na_2SO_3 lub dwutlenku siarki SO_2 . Dwutlenek węgla usuwa się przez dodanie tlenku wapnia CaO .

Usuwanie substancji rozpuszczonych – odsalanie.

Wzrost zapotrzebowania na wodę pozbawioną rozpuszczonych zanieczyszczeń spowodował rozwój technologii uzdatniania, gdzie stosuje się jeden lub kombinację wielu procesów.

Uzdatnianie wody do celów przemysłowych polega niekiedy na usunięciu z niej jedynie najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń, np. jonów żelaza i manganu Mn^{2+} . Zwykle usuwanie tych jonów przeprowadza się łącznie, metodą napowietrzania wody, czyli utleniania tlenem z powietrza w środowisku alkalicznym $Ca(OH)_2$. Jony Fe^{2+} utleniają się do jonów Fe^{3+} i wytrącają się w postaci nierozpuszczalnego $Fe(OH)_3$, jony Mn^{2+} utleniają się do Mn^{4+} i wydzielają w postaci nierozpuszczalnego $MnO_2 \cdot nH_2O$.

Usunięcie związków krzemu można osiągnąć przez dodanie **CaO** (wapna palonego) — wytrąca się wówczas nierozpuszczalny krzemian wapniowy, lub przez dodanie soli żelaza(III) lub glinu — sole hydrolizują, a wydzielające się wodorotlenki $Fe(OH)_3$ lub $Al(OH)_3$ mają zdolność adsorpcji krzemionki. Trzeci sposób to filtrowanie wody przez warstwę aktywnych tlenków MgO lub Al_2O_3 . Zachodzi wówczas adsorpcja krzemionki na powierzchni tlenków.

Usuwanie wszystkich rozpuszczonych soli z wody nazywa się **demineralizacją**. Można ją osiągnąć w wyniku procesu destylacji lub przepuszczenia wody przez jonity.

ZMIĘKCZANIE WODY – USUWANIE TWARDOŚCI

Najczęściej stosowaną metodą uzdatniania jest **zmiękczenie wody**, czyli zmniejszenie zawartości jonów wapnia i magnezu.

Metody zmiękczenia wody można podzielić na chemiczne i fizyczne. Wybór metody zależy od rodzaju wody, warunków technicznych, objętości wodnej układu.

Metoda termiczna

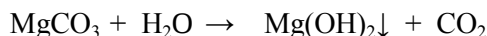
Metodą termiczną w najprostszy sposób można usunąć twardość węglanową, a polega na podgrzewaniu wody przez co naruszona zostaje równowaga węglanowo-wapniowa i wytrąca się osad kamienia kotłowego (rys. 11.1.). Czasami stosuje się ją do zmiękczenia wody przeznaczonej do zasilania kotłów o niskim i średnim ciśnieniu roboczym oraz jako metodę pomocniczą przy zmiękczeniu innymi metodami, ze względu na wysoką energochłonność zastępowana jest innymi metodami.

Podczas ogrzewania, wodorowęglany wapnia rozkładają się już w temperaturze 80 – 100°C zgodnie z reakcjami:

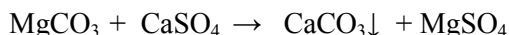


W wyniku tej reakcji wytrąca się trudno rozpuszczalny w wodzie osad węglanu wapniowego, którego rozpuszczalność w temperaturze 293K wynosi 0,13 mmol/dm³, natomiast w 373K jest większa i wynosi 0,2 mmol/dm³. Ten wzrost rozpuszczalności nie wpływa korzystnie na sprawność zmiękczenia termicznego, którego miarą jest pozostała twardość tzw. „szczątkowa”. Rozkład obecnych w wodzie wodorowęglanów magnezu przebiega dwustopniowo.

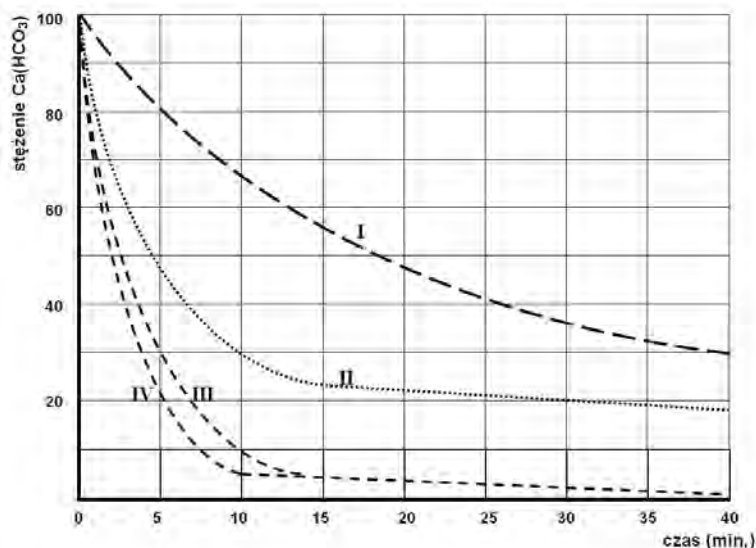
Powstały w pierwszym okresie węglan magnezu dopiero po długim ogrzewaniu rozkłada się na trudno rozpuszczalny wodorotlenek magnezu:



Węglan magnezu w wyższych temperaturach może też reagować z twardością niewęglanową, wg reakcji:



W wodzie zmiękczonej termicznie dlatego może nastąpić obniżenie twardości stałej kosztem węglanowej.



Rys. 11.1. Usuwanie twardości węglanowej metodą termiczną: I – do temperatury 346K; II – do 363K; III – w 373K podczas wrzenia spokojnego; IV – podczas wrzenia burzliwego

Fizyczne metody usuwania twardości

Fizyczne metody polegają na zmianie struktury krystalograficznej wytworzonych osadów. Zmianę taką mogą wywołać działania ultradźwięków lub pola magnetycznego.

Próbuje się uzdatniać wodę polem magnetycznym (w tak zwanych magnetyzerach), które sprawia, że sole wytrącają się w zmienionej formie, a powstałe kryształy nie tworzą zwartych warstw. Jednak nie w każdym przypadku uzyskuje się pozytywne wyniki.

W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój **procesów membranowych**. Są to techniki, pozwalające na separację zanieczyszczeń o wymiarach cząstek i cząsteczek na poziomie molekularnym lub jonowym tab. 11.4.).

Dla wszystkich procesów membranowych typowe są dwie właściwości:

- **rozdzielanie przebiega w sposób czysto fizyczny**, tzn. rozdzielane składniki nie ulegają przemianom termicznym, chemicznym ani biologicznym, więc możliwe jest odzyskiwanie i ponowne zastosowanie składników mieszaniny.
- możliwość **modułowej zabudowy aparatury do realizacji procesu, czyli** dostosowanie rozdzielania membranowego do każdej skali produkcyjnej.

Tabela 11.4. Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju ich siły napędowej

Różnica ciśnień	Różnica stężeń (aktywności)	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
Mikrofiltracja Ultrafiltracja Nanofiltracja Odwrócona osmoza Piezodializa	Perwaporacja Separacja gazów Dializa Membrany ciekłe Membrany katalityczne	Destylacja membranowa Termoosmoza	Elektrodializa Membrany bi- i tripolarnie Elektroosmoza

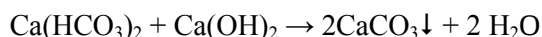
CHEMICZNE METODY USUWANIA TWARDOŚCI

Chemiczne metody polegają na usuwaniu z wody związków, powodujących jej twardość, poprzez dodawanie związków chemicznych. Dozowanie chemikałów można dokonać przed wprowadzeniem wody do obiegu (uzdatnianie zewnętrzne) lub bezpośrednio do wody obiegowej (uzdatnianie wewnętrzne). W każdym przypadku zmienia się skład chemiczny wody.

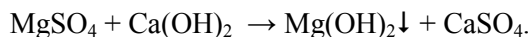
Metody strącaniowe

Polegają na dodaniu do wody odpowiednich substancji chemicznych, które powodują wytrącenie się trudno rozpuszczalnych związków, usuwanych na drodze dekantacji lub filtracji. W zmiękczonej wodzie pozostają łatwo rozpuszczalne sole sodowe, które nie powodują twardości. Substancje najczęściej stosowane w tej metodzie to: wodorotlenek wapniowy (mleko wapienne), węgiel sodu (soda amoniakalna), wodorotlenek sodowy (soda kaustyczna) i fosforany.

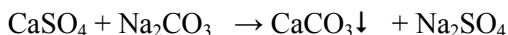
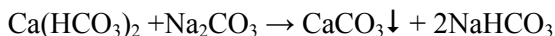
- **Dekarbonizacja mlekiem wapiennym**, czyli usuwanie twardości węglanowej wodną zawiesiną $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Mlekiem wapiennym można też usunąć twardość magnezową stałą:

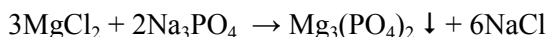


- **Zmiękczenie sodą**, czyli usuwanie twardości węglanowej i stałej węglanem sodu Na_2CO_3 :



Do niedawna najczęściej stosowano metodę "wapno-soda". Wapno usuwa twardość węglanową i sole magnezu, natomiast soda, twardość niewęglanową wapieniową.

- **Zmiękczenie wody fosforanami** np. fosforanem(V) trisodu – Na_3PO_4 .
Proces polega na strącaniu bardzo trudno rozpuszczalnych fosforanów wapnia i magnezu, i w jego wyniku woda wykazuje bardzo małą twardość resztkową:

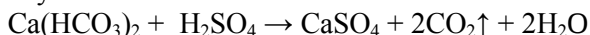


Fosforan zapobiega też powstawaniu bardzo twardego kamienia krzemianowego. Wadą tej metody są duże koszty fosforanów, dlatego używa się jej do usuwania twardości szczytkowej, pozostałej po zmiękczeniu wody innymi metodami.

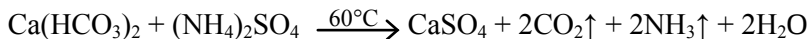
Do zmiękczenia wody stosowany jest także sześciometafosforan sodu $(\text{NaPO}_3)_6$, który wiąże jon Ca^{2+} tworząc związki kompleksowe. Pod nazwą Calgon, związek ten ma również zastosowanie w przemyśle proszków do prania.

Dekarbonizacja kwasem

Sposób ten zwany "szczepieniem kwasem" stosuje się do uzdatniania wód chłodniczych. Następuje zamiana twardości węglanowej na stałą, co przeciwdziała tworzeniu się kamienia kotłowego, ale równocześnie zwiększa właściwości korozyjne wody.



Bezpieczniejszą jest metoda amonowa, w której zamiast kwasu stosuje się sole amonowe. Na gorących ściankach wymiennika ciepła zachodzi reakcja:



Metoda ta była czasem stosowana w układach chłodniczych, gdzie powstałe gazy są łatwo usuwane do atmosfery w różnego typu urządzeniach wyparnych (np. w chłodnicach ociekowo-wyparnych).

Powszechnie stosuje się też metody z zastosowaniem kwasów organicznych, np. octowego, mrówkowego a także programy na bazie kwasów fosfonowych.

Ze względu na małą moc tych kwasów stosowanie ich w instalacjach stalowych jest bardziej bezpieczne.

Zmiękczenie związkami kompleksowymi

Jony wapnia i magnezu mogą tworzyć z niektórymi związkami chemicznymi trwałe sole kompleksowe, rozpuszczalne w wodzie i wówczas przestają być czynnikiem kamieniotwórczym. Właściwości takie posiadają polifosforany organiczne lub nieorganiczne, np. $(\text{NaPO}_3)_x$, a także wersenian disodu. Związki te dodawane do wody powodują jej uzdatnienie wewnętrzne, tzw. stabilizację. Uzdatnienie wewnętrzne jest uzasadnione, gdy nieopłacalna jest budowa stacji zmiękczenia wody. Często też zalecanym reagentem jest fosforan(V) trisodu oraz inne związki wspomagające, jak skrobia, tanina, lignosulfoniany.

FIZYKOCHEMICZNE UZDATNIANIE WODY - METODY JONITOWE

Do celów przemysłowych wodę odsala się za pomocą **wymieniaczy jonowych** (jonitów). Jonity są to żywice organiczne o skomplikowanej budowie, wykazujące zdolność do wymiany jonów, wchodzących w ich skład na jony znajdujące się w roztworze wodnym. Jonity wymieniające kationy nazywa się **kationitami**, wymieniające zaś aniony - **anionitami**. Jonity produkowane są w formie małych perełek lub włókien układanych w materiał podobny do filcu.

Większość obecnie stosowanych jonitów to syntetyczne związki organiczne. Szkielety tych jonitów stanowią kopolimery styrenu i diwinylobenzenu (DVB), które charakteryzują się dużą odpornością mechaniczną i termiczną. Szkielet ten uzupełniają grupy funkcyjne, które decydują o właściwościach chemicznych jonitu.

Grupy funkcyjne o charakterze kwasowym lub zasadowym zdolne są do wymiany własnych jonów na jony z otaczającego je roztworu, w ilościach **równoważnych**.

Czasami do specjalnych celów, stosuje się jonity amfoteryczne, posiadające równocześnie oba rodzaje grup.

Jonity mogą występować w postaci zdysocjowanych związków; kationity w formie kwasu lub soli, a anionity - zasady lub soli.

Kationity mogą pracować w cyklu wodorowym lub sodowym, anionity w cyklu wodorotlenowym lub chlorkowym. W zależności od grupy funkcyjnej mogą wymieniać różne rodzaje jonów (tabela 11.5.).

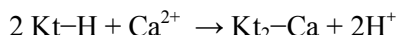
Tabela 11. 5. Ogólny podział jonitów z uwzględnieniem grup funkcyjnych i cyklu pracy.

Jonity - polimery o zdolnościach wymiany jonów							
Kationity (wymieniają kationy)				Anionity (wymieniają aniony)			
Silnie kwasowe (wszystkie kationy)		Słabo kwasowe (kationy związane z anionami ze słabych kwasów)		Silnie zasadowe (wszystkie aniony)		Słabo zasadowe (aniony silnie zdysocjowanych kwasów)	
Kt-H	Kt-Na	Kt-H	Kt-Na	An-OH	An-Cl	An-OH	An-Cl
Przykładowe grupy funkcyjne							
sulfonowa		karboksylowa		czwartorzędowa amoniowa		2-go i 3-ciorzędowa aminowa	
RSO ₃ -H	RSO ₃ -Na	RCOO-H	RCOO-Na	RN(CH ₃) ₃ -OH	RN(CH ₃) ₃ -Cl	RNH ₂ -OH	RNH ₂ -Cl

R - oznacza strukturalną, wielkocząsteczkową część jonitu.

Wymiana jonowa na kationicie

Jeżeli jonit, np. Kt-H umieści się w roztworze zawierającym jony wapnia, nastąpi szybka wymiana jonowa, którą można przedstawić następującym równaniem:



W czystej wodzie jony wodorowe w kationicie nie mogą się od niego oddalić ze względu na przyciąganie elektrostatyczne nieruchomych anionów struktury jonitowej. Jeżeli jednak w roztworze są obecne kationy, np. Ca^{2+} , to zostaną związane przez anion kationitu, a na ich miejsce przejdą w głąb roztworu uwolnione jony wodorowe. W ten sposób kationit z formy kwasowej przechodzi w postać soli.

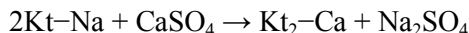
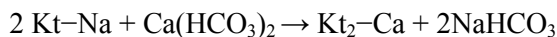
Siła wiązania różnych jonów przez grupy funkcyjne jonitu uzależniona jest od wielu czynników np:

- jony o większym ładunku są wiązane silniej,
- stężenie roztworu ma ogromny wpływ, zwłaszcza gdy w wymianie uczestniczą jony o różnych ładunkach.

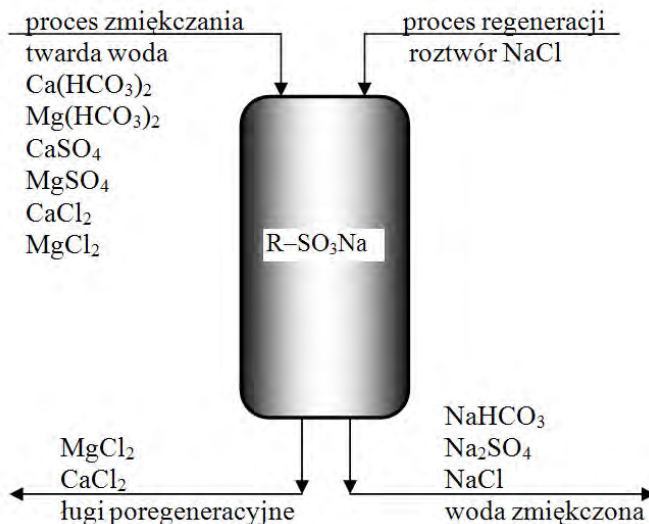
Istotną cechą jonitów jest **odwracalność procesu** wymiany jonów. Wprowadzenie dużego stężenia jonów, nawet słabiej wiązanych, powoduje wyparcie z jonitu jonów wiązanych silniej. Proces wymiany, w którym jonit odzyskuje swoje pierwotne właściwości nazywa się **regeneracją**, a to ułatwia zastosowania w technice. Kationity wodorowe regenerowane są roztworem HCl, natomiast sodowe – NaCl. Do regeneracji anionitów są często stosowane NaOH, NH_4OH i NaCl.

W technice **do zmiękczenia wody** stosuje się głównie kationity silnie kwasne, pracujące w cyklu sodowym przedstawionym na rysunku 11.2.

Proces przebiega zgodnie z reakcjami:



Każde dwa kationy Na^+ w jonicie zastępowane są jednym kationem dwuwartościowym Ca^{2+} . Sole sodowe w roztworze wodnym są łatwo rozpuszczalne i nie tworzą kamienia kotłowego.

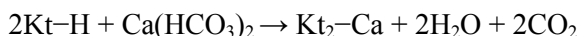
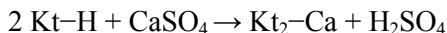


Rys. 11.2. Schemat procesu jednostopniowego zmiękczenia wody na jonicie w cyklu sodowym.

Woda tak uzdatniona ma zastosowanie np. do zasilania kotłów niskoprężnych lub do obiegów chłodniczych. W procesie odwrotnym – podczas regeneracji przepuszcza się stężony (ok. 10%) chlorek sodu w nadmiarze 2, 3 razy większym niż wymaga stechiometria.

Jednak odczyn alkaliczny (NaHCO_3) i duża zawartość soli sodowych powoduje, że wody nie można zastosować w innych przypadkach, gdzie wymagania są wyższe.

W uzasadnionych przypadkach obok kationitu sodowego wprowadza się kolumnę wypełnioną kationitem wodorowym na którym zachodzi reakcja:



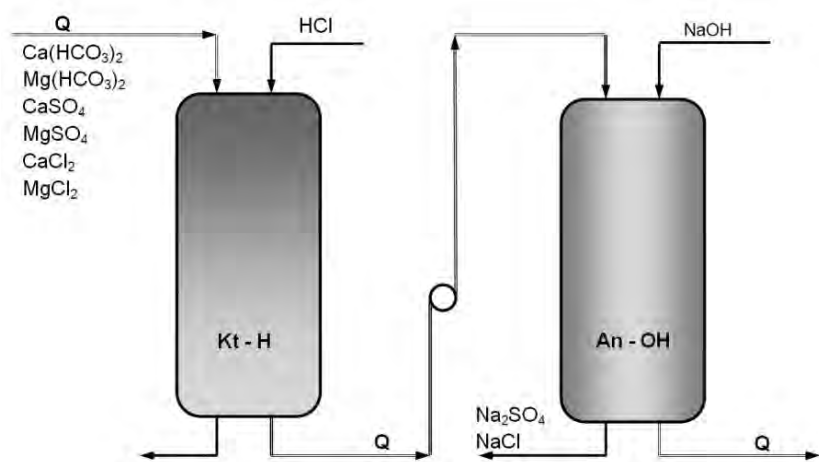
Wycieki z obu rodzajów kolumn są mieszane w odpowiedniej proporcji (zasadowy po jonie sodowym i kwaśny po jonie wodorowym), w wyniku czego następuje ich neutralizacja:



Sole sodowe w roztworze wodnym są łatwo rozpuszczalne i nie tworzą kamienia kotłowego.

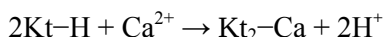
Demineralizacja wody na jonitach

Do zasilania kotłów wysokopiętnych, do produkcji leków i odczynników chemicznych oraz w laboratoriach chemicznych wymagana jest woda najwyższej czystości, tzn. pozbawiona całkowicie wszystkich związków rozpuszczalnych. Taka woda nazywa się zdemineralizowaną, a odpowiedni proces oczyszczania demineralizacją lub całkowitym odsalaniem. Prosty i od dawna stosowany sposobem odsalania wody jest proces destylacji. Jest to sposób kosztowny i stosowany na niewielką skalę, który zastępują wymieniacze jonowe.

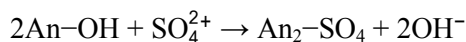


Rys. 11.3. Schemat ideowy demineralizacji wody na kationie silnie kwasowym w cyklu wodorowym i anionie silnie zasadowym w cyklu wodorotlenowym

Podczas przepływu wody przez złożę jonitu zachodzi wymiana jonów, przy czym na kationie kwasowym w cyklu wodorowym zachodzi wymiana wszystkich kationów zawartych w wodzie na jony wodorowe, np.:



Natomiast na anionie zasadowym w cyklu wodorotlenowym zachodzi wymiana wszystkich anionów na jony wodorotlenowe wg reakcji:



W ten sposób woda zostaje całkowicie pozbawiona zawartych w niej soli, przy czym wytwarza się równoważna liczba jonów H^+ i OH^- tworzących cząsteczki wody:

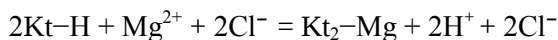
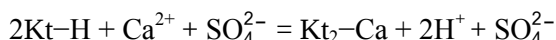


Po przejściu wody przez system wymienniczy jonowych można otrzymać wodę o czystości podwójnie destylowanej (rys. 11.3.).

Podczas usuwania z wody, zawierające np. siarczany i chlorki wapnia i magnezu na kolumnie kationitowej i anionitowej zachodzą reakcje:

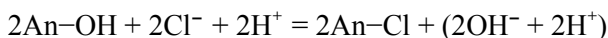
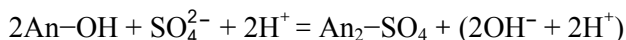


- na kationicie wodorowym następuje wymiana wszystkich kationów na jon wodorowy (dekationizacja).



Po przejściu przez tę kolumnę aniony zostały w roztworze. Otrzymuje się zatem w wycieku mieszaninę kwasów.

- Na drugiej kolumnie, zawierającej anionit, aniony z roztworu zostają wymienione na jony wodorotlenowe,



- W wycieku po obu jonitach, jony wodorotlenowe łączą się z jonami wodorowymi na niezdisocjowane cząsteczki wody. W ten sposób otrzymuje się wodę pozbawioną wszelkich soli.



Proces odwrotny, czyli regenerację prowadzi się po cyklu pracy jonitów. Regenerantem jest ok. 10% HCl podawany w dużym nadmiarze (2 – 3-krotny).

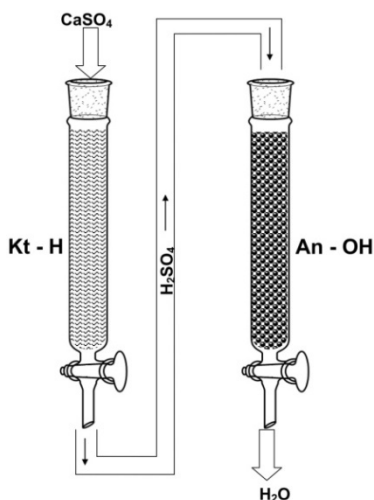
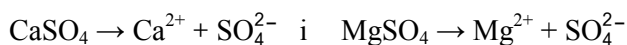
W technice najlepsze efekty odsalania uzyskuje się za pomocą złożów mieszanych, złożonych z silnie kwaśnych kationitów i silnie zasadowych anionitów. Kwasy powstające przy ziarnach kationitu są natychmiast neutralizowane przez zasady na przylegających ziarnach anionitu co powoduje maksymalne odsolenie wody. Demineralizacja wody na złożach mieszanych jest tania i prostą metodą, łatwą do kontroli i automatyzacji.

11.5. ZADANIE DOŚWIADCZALNE – DEMINERALIZACJA WODY NA JONITACH

Celem ćwiczenia jest poznanie cech wody naturalnej ważnych ze względu na zastosowania przemysłowe. Zdobyć praktycznych umiejętności w zakresie demineralizacji wody techniką jonitową. Patrz rozdziały 7 – Analiza jakościowa i w rozdziale 8 – Analiza miareczkowa.

Wykonanie ćwiczenia:

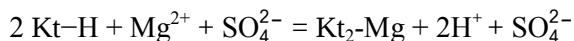
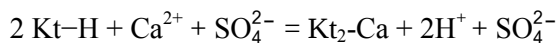
Demineralizację wody, zawierającej rozcieńczony siarczan wapnia i magnezu, przeprowadzić na kolumnie z kationitem wodorowym i anionitem wodorotlenowym wg rys 11.4. Elektrolity ulegają całkowitej dysocjacji na jony wg reakcji:



Rys. 11.4. Proces demineralizacji wody zawierającej siarczan wapnia na silnie kwaśnym kationicie wodorowym i silnie zasadowym anionicie wodorotlenowym (zestaw laboratoryjny)

Podczas usuwania z wody siarczanu wapnia i magnezu na kolumnie kationitowej i anionitowej zachodzą reakcje:

Na kationicie wodorowym następuje wymiana wszystkich kationów na jon wodorowy:



Po przejściu przez kolumnę z kationitem otrzymuje się w wodzie rozcieńczony kwas siarkowy.

Na drugiej kolumnie, zawierającej anionit wodorotlenowy, aniony z roztworu zostają wymienione na jony wodorotlenowe:



W wycieku po przejściu wody przez oba jonity, jony powodujące jej twardość zostały wymienione na jony wodorowe i wodorotlenowe, które utworzyły niedysocjowane cząsteczki wody.

W ten sposób otrzymuje się wodę pozbawioną wszelkich soli – wodę zdemineralizowaną.

11.5.1. WYKONANIE ZADANIA SKŁADA SIĘ Z SZEŚCIU ETAPÓW

Etap I. Przygotowanie jonitów do pracy:

Pracę na stanowisku należy rozpocząć od płukania złóż kationitu i anionitu wodą destylowaną. W tym celu do obu kolumn wlewamy porcjami po około 450 cm³ wody destylowanej aż do uzyskania odczynu obojętnego wody wyciekającej z kolumn. W trakcie pracy z kolumnami jonitowymi należy tak ustawiać przewody wylotowe, by utrzymywać w kolumnach poziom cieczy powyżej złoża jonitowego i nie dopuszczać do jego zapowietrzania.

Uwaga! W czasie płukania należy jednocześnie wykonywać analityczną część zadania, wg 11.5.2.

Badanie wody twardej, przygotowanej do demineralizacji :

- pomiar pH (wg 11.5.2.1.),
- wykonanie analizy jakościowej na obecność jonów Ca²⁺ (wg 11.5.2.2.),
- wykonanie analizy jakościowej na obecność jonów SO₄²⁻ (wg 11.5.2.3.),
- oznaczenie twardości, T_w 1. (wg 11.5.2.4.).

Etap II. Przeprowadzenie procesu wymiany kationów na kationie wodorowym.

Do wypłukanej kolumny z kationitem wlewać porcjami wodę twardą przeznaczoną do demineralizacji. Szybkość przepływu regulować tak, aby w ciągu 5–10 min wyciekało z kolumny 100 cm³ wody. Pierwsze porcje wycieku ok. 250 cm³ trzeba odrzucić (wylać), a następnie wyciekającą wodę zbierać do zlewki.

Uwaga: do kolumny wypełnionej anionitem nie wolno wlewać wody twardej, przeznaczonej do demineralizacji. Złoże anionitu może być zasilane jedynie wodą przepuszczoną przez kationit.

Oznaczenie w wodzie wyciekającej z kationitu:

- pH (wg 11.5.2.1.),
- wykonanie analizy jakościowej na obecność jonów Ca²⁺ (wg 11.5.2.2.),
- wykonanie analizy jakościowej na obecność jonów SO₄²⁻ (wg 11.5.2.3.).

Etap III. Przeprowadzenie procesu wymiany anionów na kolumnie z anionitem.

Wyciek z kationitu wlewać porcjami do kolumny z anionitem. Pierwsze porcje wycieku z anionitu ok. 250 cm³ - trzeba odrzucić (wylać), a następne porcje zbierać do zlewki.

Oznaczenie wody wyciekającej z anionitu:

- pomiar pH (wg 11.5.2.1.),
- wykonanie analizy jakościowej na obecność jonów Ca²⁺ (wg 11.5.2.2.),
- wykonanie analizy jakościowej na obecność jonów SO₄²⁻ (wg 11.5.2.3.),
- oznaczenie twardości, T_w 2 (wg 11.5.2.4.).

Etap IV. Zapisać wszystkie dane w odpowiednich rubrykach tabeli sprawozdawczej.

Otrzymane wyniki wpisać do tabeli sprawozdania (próby jakościowe w postaci liczb i znaków „+” lub „-”, próby ilościowe – wartości liczbowe) i przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

Etap V. Obliczyć twardość wody twardej T_w 1 i w wycieku po anionicie T_w 2 w różnych jednostkach.

Obliczyć twardość wody otrzymanej do badań i w wycieku po anionicie, w różnych jednostkach pamiętając, że:

twardość 1 mval/dm³ = 0,5 mmol/dm³ = 2,8° twardości = 50 mgCaCO₃/dm³.

Etap VI. Obliczyć wydajność procesu demineralizacji na jonitach.

Określenie skuteczności demineralizacji wody (wydajności procesu), według wzoru:

$$\eta = \frac{\text{twardość wody przed uzdatnieniem} - \text{twardość wody po uzdatnieniu}}{\text{twardość wody przed uzdatnieniem}} \cdot 100\%$$

11.5.2. OPIS ANALIZY CHEMICZNEJ PRÓBEK WODY

Próby jakościowe

11.5.2.1. BADANIE ODCZYNU WODY - pH

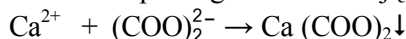
Pomiar pH polega na zanurzeniu (ok. 1 s) paska papierka wskaźnikowego w próbce wody i porównaniu przed upływem 10 sekund zabarwienia ze skalą barw. Do pomiaru pH wystarczy pasek papierka o długości ok. 1 cm.

11.5.2.2. BADANIE OBECNOŚCI JONÓW Ca²⁺

Wykonanie oznaczenia

Do próbki wlać (około 1/3) badaną wodę i dodać ok. 5 kropli roztworu

szczawianu amonu. Jony szczawianowe tworzą z jonami wapnia biały, trudno rozpuszczalny osad szczawianu wapnia zgodnie z reakcją:

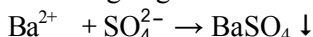


Zmętnienie badanej próbki wody (powstanie osadu) oznacza obecność w niej jonów Ca^{2+} . Zmętnienie może nastąpić nawet po 5 min.

11.5.2.3. BADANIE OBECNOŚCI JONÓW SO_4^{2-}

Wykonanie oznaczenia

Wlać do probówki (około 1/3) badaną wodę i dodać ok. 5 kropli roztworu **chlorku baru**. Jony siarczanowe reagują z jonami barowymi tworząc trudno rozpuszczalny osad siarczanu barowego zgodnie z reakcją:



Obserwuje się próbkę czy nastąpiło **zmętnienie**. Zmętnienie oznacza obecność jonów SO_4^{2-} w badanej próbce wody.

Próby ilościowe

11.5.2.4. OZNACZENIE TWARDOŚCI OGÓLNEJ WODY METODĄ MIARECZKOWANIA KOMPLEKSOMETRYCZNEGO (tylko do etapu I i III) (patrz w rozdziale 8 Miareczkowanie kompleksometryczne)

Wykonanie oznaczenia

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 20 cm³ badanej wody i rozcieńczyć próbki wodą destylowaną do objętości ok. 50 cm³. Do próbek dodać:

- po 10 cm buforu amonowego o pH = 10 (**odmierzamy bufor cylindrem miarowym**),
- niewielką ilość (na koniec bagietki) wskaźnika czerni eriochromowej T,
- po dokładnym wymieszaniu miareczkować kolejne próbki mianowanym roztworem wersenianu sodowego (0,01m/dm³ EDTA) do zmiany barwy **z czerwonej na niebieską**.

Z ilości zużytego wersenianu obliczyć ogólną twardość wody (w mval/dm³)

wg wzoru:

$$T_w = \frac{a \cdot V_{sr} \cdot 2 \cdot 1000}{V_w}$$

gdzie: a – stężenie wersenianu sodowego – (mol/dm³)

V_{sr} – objętość wersenianu sodowego zużytego na zmiareczkowanie próbek wody [cm³],

V_w – objętość próby wody użytej do miareczkowania [cm³],

2 – przelicznik moli na vale,

1000 – przelicznik vale na mvale.

Przykład obliczenia:

Podczas demineralizacji wody na jonitach, oznaczano twardość ogólną w wodzie twardej i po demineralizacji. Na zmiareczkowanie 20 cm³ wody przed demineralizacją (1) zużyto średnio 5,4 cm³ 0,01M EDTA, natomiast na zmiareczkowanie 20 cm³ wody z wycieku po anionicie (2) zużyto 0,1 cm³. Oblicz twardość wody twardej i zdemineralizowanej oraz skuteczność procesu demineralizacji.

Skorzystać ze wzoru na obliczenie twardości wody w mval/dm³:

$$T_w = \frac{a \cdot V_1 \cdot 2 \cdot 1000}{V_{\text{wody}}}$$

- **Obliczanie twardości wody przed demineralizacją:**

$$T_{w1} = \frac{0,01 \cdot 5,4 \cdot 2 \cdot 1000}{20}$$

$$T_{w1} = 5,4 \text{ mval/dm}^3 = 2,7 \text{ mmol/dm}^3 = 270 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$$

- **Obliczanie twardości wody po demineralizacji:**

$$T_{w2} = \frac{0,01 \cdot 0,1 \cdot 2 \cdot 1000}{20}$$

$$T_{w2} = 0,10 \text{ mval/dm}^3 = 0,05 \text{ mmol/dm}^3 = 5 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$$

- **Obliczenie skuteczności demineralizacji**

$$\eta = \frac{2,70 \text{ mmol/dm}^3 - 0,05 \text{ mmol/dm}^3}{2,70 \text{ mmol/dm}^3} \cdot 100\%$$
$$\eta = 98,15 \%$$

Wzór sprawozdania:**DEMINERALIZACJA WODY NA JONITACH****Wyniki prób jakościowych**

Rodzaj badania	Woda twarda	Wyciek z kationitu	Wyciek z anionitu
pH			
Obecność jonów wapniowych (Ca^{2+})			
Obecność jonów siarczanowych (SO_4^{2-})			

Wyniki prób ilościowych

Twardość wody	Twardość wody przed demineralizacją (woda twarda)	Twardość wody po demineralizacji (wyciek po anionicie)
Objętość roztworu EDTA zużytego na zmiareczkowanie próbki	V_1 V_2 V_3 V_{sr}	V_1 V_2 V_3 V_{sr}
<u>Twardość wody</u> [mval·dm ⁻³] [mmol·dm ⁻³] [stopnie tw.] [mgCaCO ₃ ·dm ⁻³]	$T_w 1$	$T_w 2$
Skuteczność uzdatnienia wody η [%]		

12. WODA W BUDOWNICTWIE – OCENA PRZYDATNOŚCI

Woda jest istotnym czynnikiem w wielu procesach budowlanych:

- związanych z wytwarzaniem i stosowaniem materiałów budowlanych
- w przemianach występujących podczas ich destrukcji (agresja wody środowiskowej).

Światowe zapotrzebowanie wody, niezbędnej w procesach wiązania podstawowych spoiw mineralnych (cement, wapno, gips) można oszacować na ok. 400 mln ton rocznie. Wodę wykorzystywaną w budownictwie do zarabiania betonów, mas gipsowych, zapraw itp. określa się mianem **wody zarobowej**.

W zależności od zastosowania różni się dwie odmiany wody zarobowej:

- woda do betonów, zapraw i zaczynów, w których jest spoiwo cementowe lub cementowo-wapienne,
- woda do betonów i zapraw wykonywanych z innych niż w odmianie powyżej spoiw mineralnych.

12.1. WODA ZAROBOWA DO BETONÓW I ZAPRAW CEMENTOWYCH

Woda zarobowa jest ważnym składnikiem każdej mieszanki betonowej i zaprawy, ponieważ ze spoiwem cementowym tworzy zaczyn i wywołuje procesy tężenia i dojrzewania. Od ilości, rodzaju i składu chemicznego wody zależy czas wiązania i twardnienia zaczynu cementowego, jego późniejsza wytrzymałość, odporność na korozję wytworzonego betonu czy zbrojenia w nim zawartego. Bardzo ważne jest zatem, żeby woda zarobowa wykazywała się odpowiednią jakością i spełniała wymagania normowe, które gwarantują odpowiednie cechy wytwarzanym z jej udziałem produktom.

Obowiązująca norma to:

PN-EN 1008:2004 Woda zarobowa do betonu -- Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.

Po dodaniu wody do spoiwa tylko niewielka jej ilość wchodzi w reakcję chemiczną z cementem, pozostała nadaje odpowiednią plastyczność mieszance i związana jest z wielkością wodożądności kruszywa oraz spoiwa. Pokrywanie otoczką powierzchni ziaren kruszywa, wpływa na konsystencję mieszanki, która jest istotnym czynnikiem urabialności i kształtuje odpowiednie właściwości mieszanek technologicznych. Zawartość wody zarobowej określa się na podstawie stosunku woda/cement. Stosowanie możliwie niewielkiej ilości wody wpływa pozytywnie na szczelność materiału, a jej duża nadwyżka po wyparowaniu ze stwardniałego betonu zostawia pustki powietrza (pory), a to obniża jego

wytrzymałość w przyszłości. Poza tym zmniejszenie ilości wody pozwala zaoszczędzić ilość cementu, przy niezmiennym wskaźniku w/c. Dlatego podczas projektowania w wielu przypadkach w celu ograniczenia jej ilości stosuje się specjalne plastyfikatory, domieszki czy upłynniacze.

Ocena przydatności wody jako zarobowej do zapraw i betonów.

Podczas oceny przydatności wody do wytwarzania betonu zaleca się uwzględniać zarówno skład wody, jak i zastosowanie wytwarzanego betonu. Przydatność wody do wytwarzania betonu zależy od jej pochodzenia.

- Nie wymaga badania - woda pitna, w tym wodociągowa.
- Powinna być badana - woda recyklingowa z procesów przemysłu betonowego, woda podziemna, naturalna woda powierzchniowa i woda ze ścieków przemysłowych.
- Nie nadaje się do stosowania w produkcji betonu - woda bagienna, mineralna, zawierająca oleje, tłuszcze organiczne, muł oraz glony i składniki agresywne chemicznie.
- Nie nadaje się do stosowania w betonie zbrojonym i sprężonym - woda z kanalizacji, woda morska lub woda słonawa.

Woda dopuszczona do użytku musi charakteryzować się określonymi właściwościami fizycznymi: Wymagania dotyczące oceny wody zarobowej do betonów podano w tabelach 12.1. i 12.2.

Tabela 12.1. Wymagania dla wody zarobowej

L.p.	Wymagania ogólne dotyczące wstępnej oceny wody zarobowej wg PN-EN 1008	
1.	Barwa	Barwa powinna być oceniana jako bladożółta lub jaśniejsza
2.	Zapach	Bez zapachu, z wyjątkiem zapachu dopuszczalnego w przypadku wody pitnej, woda nie powinna wydzielać zapachu gnilnego
3.	Zawiesiny	Woda nie powinna zawierać zawiesiny, np. grudek lub kłaczków
4.	Kwasy	pH wody ≥ 4
5.	Detergenty	Po intensywnym wymieszaniu, ewentualna piana powinna zaniknąć w ciągu 2 minut
6.	Oleje i tłuszcze	Nie więcej niż widoczne ślady
7.	Substancje humusowe	Po dodaniu NaOH barwa powinna być jakościowo oceniana jako żółtawobrazowa lub jaśniejsza

Ponadto powinna mieć odpowiednią temperaturę, ponieważ ten parametr wody ma duży wpływ na szybkość wiązania oraz twardnienia zaczynu cementowego, na wytrzymałość zaczynu i ciekłość mieszanki betonowej.

Tabela 12.2. Kryteria oceny wody do celów budowlanych związane z obecnością w niej zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

L.p.	Składnik	Przeznaczenie	Maksymalna zawartość [mg/dm ³]
1.	Chlorki, Cl ⁻	Beton sprężany	500
		Beton zawierający elementy metalowe (zbrojony)	1000
		Beton nie zawierający elementów metalowych (niezbrojony)	4500
2.	Siarczany, SO ₄ ²⁻	Do wszystkich zastosowań	2000
3.	Cukry	Do wszystkich zastosowań	100
4.	Fosforany, jako P ₂ O ₅	Do wszystkich zastosowań	100
5.	Azotany, NO ₃ ⁻	Do wszystkich zastosowań	500
6.	Ołów, Pb ²⁺	Do wszystkich zastosowań	100
7.	Cynk, Zn ²⁺	Do wszystkich zastosowań	100
8.	Alkalia w przeliczeniu na Na ₂ O	W przypadku stosowania do betonu z tzw. kruszywami reaktywnymi	1500

JAKOŚĆ WODY ZAROBOWEJ

Wodę przed użyciem do zarabiania mieszanek należy poddać analizie chemicznej. Wyjątek stanowi woda ze źródła objętego siecią wodociagową.

Składniki, które w sposób zasadniczy wpływają na jakość wody zarobowej to:

- kwasy (jony wodorowe H⁺),
- cukier,
- jony siarczanowe (SO₄²⁻),
- jony siarczkowe (S²⁻),
- substancje humusowe,
- sole wapnia i magnezu, tj. powodujące twardość wody,
- chlorki,
- fosforany (PO₄³⁻),
- ołów i cynk,
- azotany (NO₃⁻).

Kwasy (jony H_3O^+ - patrz rozdział 3 Roztwory wodne) są obecne w wodzie jako:

- składniki naturalne, np. kwas węglowy (rozpuszczony dwutlenek węgla), kwas huminowy (wyługowany w glebach), produkty hydrolizy soli mocnych kwasów (np. solnego i siarkowego) i słabych zasad (np. żelaza czy glinu);
- zanieczyszczenia w wodzie: mocne kwasy mineralne, jak solny czy siarkowy.

Kwasy utrudniają, a czasem uniemożliwiają wiązanie spoiwa, ponieważ reagują ze składnikami cementu a także z produktami jego uwodnienia i tworzą łatwo rozpuszczalne związki chemiczne.

Cukier jest związkiem organicznym zaliczanym do grupy węglowodanów. Głównym składnikiem cukru jest sacharoza ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), która reaguje z wodorotlenkiem wapniowym, tworząc cukrzany np. sól wapniową sacharozy, co utrudnia prawidłowy proces wiązania betonu i obniża jego zasadowość i wytrzymałość.

Siarczany w postaci jonowej (SO_4^{2-}) reagują ze składnikami zaczynu cementowego, tworząc związki o zwiększonej objętości a to może spowodować rozsądzanie betonu.

- Jeżeli stężenie siarczanów jest niewielkie wówczas w reakcji z wodorotlenkiem wapnia tworzy się gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), który uszczelnia beton aż do stanu wypełnienia porów.
- W przypadku silnej agresji siarczanej, gips reaguje dalej z glinianami wapnia, i tworzy związki krystaliczne, z przyłączeniem dużej liczby cząsteczek wody, powstaje związek o bardzo dużej objętości molowej, zwany solą Candlota $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, która powoduje w już twardniejącym betonie wzrost naprężeń wewnętrznych i zniszczenie struktury betonu.

Siarkowodór i jego sole .

- Siarkowodór (H_2S) może reagować z wodorotlenkiem wapniowym, tworząc wodorosiarczek wapniowy $\text{Ca}(\text{HS})_2$, łatwo rozpuszczalny w wodzie i nie wykazujący właściwości wiążących.
- Jony siarczkowe (S^{2-}) stosunkowo łatwo utleniają się do siarczanów IV (SO_3^{2-}), a następnie do siarczanów VI (SO_4^{2-}). Szkodliwe działanie tych ostatnich zostało już wyjaśnione wcześniej.

Substancje humusowe tworzą w wodach zawiesiny pochodzenia naturalnego. Występują głównie w gruntach, glebach bagiennych i torfowiskach. Jest to mieszanina wielkocząsteczkowych związków organicznych o charakterze kwaso-

wym, powstałych w wyniku rozkładu szczątków pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

- Zawierają kwasy huminowe, posiadające grupy kwasów organicznych (karboksylowe), które mogą zobojętniać wodorotlenek wapniowy obecny w zaczynie cementowym, tworząc nierozpuszczalne sole huminianu wapniowego.
- Składniki towarzyszące kwasom humusowym, np. jony SO_4^{2-} , powstałe przez utlenianie pirytów (siarczkowe rudy żelaza) mogą spowodować powstawanie niebezpiecznych soli Candlota.

Zatem wody zawierające zawiesiny, bryłki lub kłaczkę są niewskazane do celów zarobowych.

Twardość wody (patrz rozdział Woda w technice) określa zawartość w niej głównie związków wapnia i magnezu.

- Woda o zbyt dużej twardości utrudnia proces wiązania zaczynu cementowego, ponieważ zmniejsza rozpuszczalność składników cementu w wodzie, utrudniając proces przechodzenia do roztworu jonów wapniowych ze spoiwa.
- Woda miękka natomiast jest przyczyną korozji ługującej dojrzałego betonu.

Chlorki są niebezpieczne zwłaszcza dla betonów zawierających elementy stalowe (żelbet).

- Mogą reagować i niszczyć szczelną warstwę (pasywacyjną) tlenków żelaza II i III ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), zamieniając je w rozpuszczalny chlorek żelazowy. Są przyczyną groźnej korozji wżerowej zbrojenia.
- Spośród chlorków niebezpieczne dla betonu są sole słabych zasad (FeCl_2 , AlCl_3 , NH_4Cl), ponieważ ulegają hydrolizie i tworzą z wolnym wapnem (CaO) łatwo rozpuszczalny chlorek wapniowy.

Fosforany, są obecne w wodach powierzchniowych, jako produkt metabolizmu organizmów żywych, mogą też dostać się do wody ze ściekami.

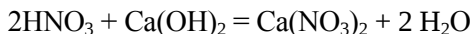
- Tworzą z jonami Ca^{2+} trudno rozpuszczalny fosforan trójwapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, wydzielony w formie cienkiego filmu na ziarnach cementu, utrudniający dostęp wody, co znacznie utrudnia jego hydratację.

Ołów i cynk mogą być obecne zwłaszcza w wodach z recyklingu.

- Mogą zastępować wapń w reakcjach hydratacji cementu, tworząc uwodnione sole o gorszych właściwościach wiążących.

Azotany – sole kwasu azotowego są rozpuszczalne w wodzie. Sole mocnych zasad (NaNO_3 , KNO_3) są nieszkodliwe, natomiast sole pochodzące od słabych

zasad wpływają niekorzystnie, ponieważ w wyniku ich hydrolizy powstaje mocny kwas. Silnie agresywny jest azotan amonowy (NH_4NO_3), gdyż powstaje łatwo rozpuszczalny azotan wapniowy, a amoniak ulatnia się, zgodnie z reakcjami:



Alkaliczność wody – wysoka alkaliczność może wystąpić w wodach recyklingowych z produkcji betonu,

- Wysoka alkaliczność, gdy pH wynosi ponad 12.5, wpływa na korozję aktywnego kruszywa w betonie.

12.2. AGRESYWNOSĆ WODY W STOSUNKU DO BETONU I ŻELBETU

Woda jest elementem środowiska naturalnego i oddziałuje na budowle, a tym samym ma wpływ na ich trwałość. Ze względu na budowę polarną cząsteczek, oddziałuje z substancją materiału a także jako dobry rozpuszczalnik przenosi inne szkodliwe składniki w porowatą strukturę budowli.

Mechanizmy niszczenia struktury materiału można określić jako:

- wynik rozpuszczania stałych składników przez wodę,
- wynik wymiany jonów,
- skutek krystalizacji w porach związków, o dużej objętości molowej, powodujących wewnętrzne naprężenia, niszczące strukturę wewnętrzną materiału.

Korozję materiałów budowlanych określa się jako niezamierzone procesy fizyczne, chemiczne lub elektrochemiczne, które zmieniają niekorzystnie jego właściwości, a w konsekwencji przydatność funkcjonalną. W skrajnych wypadkach prowadzą do degradacji materiału.

W normie **PN-EN 206-1 2002** podany jest podział środowisk agresywnych w stosunku do betonu, w odniesieniu do konstrukcji betonowych i żelbetowych. Wyróżnia się następujące rodzaje korozji:

- korozja wywołana karbonizacją,
- korozja wywołana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej,
- korozja wywołana chlorkami z wody morskiej,
- agresywne oddziaływanie zamrażania i rozmrażania bez środków odładzających lub z ich udziałem,
- agresja chemiczna związana z wodą gruntową i gruntem naturalnym.

12.3. Zadanie doświadczalne - ocena przydatności wody do celów zarobowych

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z podstawowymi kryteriami jakie powinna spełniać woda, aby mogła być zastosowana jako woda zarobowa do betonu. Wymagania ogólne przedstawiono w tabeli nr 1, natomiast wymagania związane z obecnością poszczególnych zanieczyszczeń chemicznych w wodzie przedstawiono w tabeli nr 12.3.

Ćwiczenie polega na zbadaniu w skali półmikro próbki wody wskazanej przez prowadzącego i określeniu wybranych parametrów jakościowych i ilościowych, dlatego student powinien zapoznać się z materiałem w rozdziale Analiza jakościowa i Analiza ilościowa.

Ze względu na ograniczony czas ćwiczeń badania nie obejmują całego zakresu wymagań wynikających z normy.

Wykonanie badań wody zarobowej

Wyniki badań wody zarobowej porównać z danymi w tabeli 12.1. i 12.2. Wykonanie analizy jakościowej wymaga zapoznania się z wiedzą zawartą w rozdziale „Analiza jakościowa” i „Analiza ilościowa”.

1. OCENA BARWY BADANEJ WODY

Ocenić wzrokowo barwę i przezroczystość badanej próbki (przezroczysta, opalizująca, mętna, z osadem).

2. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CUKRÓW

Oznaczanie polega na porównaniu barwy wody badanej (po dodaniu odpowiednich odczynników) z barwą wzorców.

Wykonanie oznaczania:

Do zlewki o pojemności 100 cm³ odmierzyć cylindrem miarowym 50 cm³ badanej wody i dodać 1 cm³ kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³;

zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać przez 30 min w łaźni wodnej z wrzącą wodą (nie gotować). Po ostudzeniu, wodą zawartą w zlewce, wypłukać kilkakrotnie czystą probówkę. Woda pozostała na ściankach probówki poddana jest dalszemu badaniu.

Do zwilżonej probówki dodać 3 krople 5% roztworu naftolu oraz 1 cm³ stężonego H₂SO₄, po wymieszaniu obserwować zabarwienie roztworu.

Przygotować porównawcze roztwory cukru i określić przybliżoną zawartość cukru według tabeli 3.

Jeżeli ciecz zabarwi się na kolor fioletowy (w warunkach wykonywanego ćwiczenia), to należy przyjąć, że woda taka nie nadaje się do celów budowlanych.

Tabela 12.3. Zależność barwy analizowanego roztworu od zawartości cukru

Barwa roztworu	Przybliżona zawartość cukrów mg/dm ³
Fioletowo czerwona - powstająca natychmiast	powyżej 500
Czerwono różowa - powstająca po kilku sekundach	100
Jasnoróżowa - po upływie 1-2 minut	5

3. OKREŚLENIE ODCZYNU

- Określić pH próbki przy użyciu uniwersalnego papierka wskaźnikowego. W tym celu zwilżyć papierek badaną wodą i ocenić pH porównując zabarwienie papierka ze skalą.
- Pomiar pH wody przy użyciu pH-metru.

Kalibrację pH-metru wykonać zgodnie z instrukcją a elektrodę i naczynko pomiarowe starannie przepłukać wodą z tryskawki. Następnie przed właściwym pomiarem przepłukać elektrodę wodą badaną.

Pomiar pH wody zarobowej: Zmierzyć pH wody badanej wlewając ją kilkakrotnie do naczynka. Pomiar zakończyć gdy wyniki trzech kolejnych próbek różnią się nie więcej niż 0,05 jednostki. Czas pomiaru każdej próbki ograniczyć do około 0,5 minuty.

4. STWIERDZENIE OBECNOŚCI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH

Do probówki wlać około 5 ml badanej wody i dodać około 5 ml 3 % roztworu wodorotlenku sodu (NaOH). Próbką dobrze wstrząsnąć i odstawić probówkę na jedną godzinę po czym ocenić wzrokowo zabarwienie próbki. Ocenę przydatność wody na podstawie tabeli 12.1.

5. OCENA OBECNOŚCI DETERGENTÓW, OLEJÓW I TŁUSZCZÓW

Próbkę badanej wody o objętości około 8 ml umieścić w probówce. Probówkę zatkać i energicznie wstrząsać przez 30 sekund. Zaobserwować czy na powierzchni badanej wody wytwarza się piana. Następnie probówkę umieścić w miejscu nienarażonym na drgania. Jeżeli na powierzchni próbki powstawała piana to ocenić czy po okresie 2 minut piana nadal się utrzymuje oraz czy występują wizualne oznaki obecności olejów i tłuszczów.

6. ZAPACH PRÓBKII

Ocenić zapach próbki. Określić czy zapach jest roślinny – R, gnilny – G czy specyficzny – S. Może być też brak zapachu.

7. OBECNOŚĆ OSADU

Następnie po okresie 30 minut sprawdzić czy z wody wydzielił się osad. Jeżeli osad jest obecny oszacować jego objętość i przeliczyć na objętość próbki równą 80 ml.

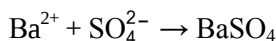
8. OSZACOWANIE ZAWARTOŚCI JONÓW SIARCZANOWYCH

W probówce umieścić około 1 ml badanej próbki i następnie dodać 4 ml wody destylowanej oraz 2,5 ml 10 % kwasu solnego (HCl) oraz 2,5 ml 10 % roztworu BaCl₂. Brak osadu lub jego znacznie opóźnione powstawanie (po czasie dłuższym niż 1 minuta) świadczy o tym, że zawartość jonów siarczanowych w badanej wodzie nie przekracza 2000 mg/dm³.

Wytrącenie obfitego osadu siarczanu baru może świadczyć o obecności jonów siarczanowych w ilości większej niż 2000 mg/dm³. W takim przypadku, po konsultacjach z prowadzącym zajęcia, przeprowadzić próby ilościowe.

OZNACZANIE ILOŚCIOWE SIARCZANÓW METODĄ MIARECZKOWANIA

Oznaczanie polega na miareczkowaniu badanej wody mianowanym roztworem wodnym chlorku barowego wobec wskaźnika, którego zmiana barwy sygnalizuje związanie jonów SO₄²⁻ z jonami Ba²⁺, zgodnie z reakcją:



Wykonanie oznaczania

Do kolby stożkowej odmierzyć 50 cm³ badanej wody, dodać 4 cm³ rozcieńczonego **kwasu solnego** (1:10) oraz 50 cm³ **acetonu** i 2-3 krople wodnego roztworu **wskaźnika**. Próbkę wody miareczkować mianowanym roztworem **BaCl₂** (0,02 mol/dm³) do zmiany jej barwy z fioletowej na niebieską. Oznaczenie należy wykonać na dwóch próbkach.

Stężenie jonów SO₄²⁻ obliczyć z zależności:

$$X_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot 1000 \cdot 96}{V} \text{ mg/dm}^3$$

gdzie: *a* – objętość roztworu BaCl₂ zużyta do miareczkowania próbki wody, [cm³],

c – stężenie roztworu BaCl₂, [mol/dm³],

V – objętość próbki badanej wody, [cm³],

masa molowa SO₄²⁻: M_{SO42-} = 96 g/mol.

9. OZNACZENIE SIARKOWODORU

Badaną wodę wlać do próbówki - do połowy objętości. Dodać kilka kropel 3 M HCl. Wylot próbówki przykryć bibułą nasączoną octanem ołowiu(II)

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Zawartość probówki lekko podgrzać. Zaciemnienie bibuły świadczy o obecności w wodzie H_2S ponad 20 mg/dm^3 .

Rozcieńczyć wodę i powtórzyć próbę z octanem ołowiu. Jeżeli wynik będzie pozytywny należy przeprowadzić analizę ilościową.

OZNACZANIE ILOŚCIOWE SIARKOWODORU I SIARCZKÓW W WODZIE ZAROBOWEJ METODĄ KOŁORYMETRYCZNĄ

Siarkowódór i siarczki w reakcji ze związkami ołowiu dają koloidalny roztwór siarczku ołowiu o brunatno czerwonym zabarwieniu, którego intensywność zależy od stężenia siarkowodoru i siarczków w roztworze. Jako koloidu ochronnego zabezpieczającego przed wytrącaniem się siarczku ołowiu używa się alkoholu poliwinylowego.

Wykonanie oznaczania

Do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 pobrać 50 cm^3 badanej wody, dodawać po ściankach, 10 cm^3 **alkoholu poliwinylowego**, po czym zawartość kolbki ostrożnie wymieszać ruchem obrotowym, a następnie dodać 5 cm^3 roztworu **winianu sodowo-potasowego z azotanem ołowiu** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu intensywność powstałego zabarwienia mierzyć spektrofotometrycznie w kuwecie o grubości 1 cm , przy długości fali 360 nm . Pomiar wykonać między 30 a 90 minutą od chwili wystąpienia brunatno czerwonego zabarwienia.

Jednocześnie należy przygotować roztwory wzorcowe. W tym celu do kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 odmierzyć $0, 2, 5, 10, 20, 30, 40 \text{ cm}^3$ roztworu wzorcowego co odpowiada $0; 0,4; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0$ i $8,0 \text{ mg H}_2\text{S}$ w 1 dm^3 . Następnie postępuje się tak, jak z próbkami analizowanymi.

Sporządzić krzywą wzorcową absorbancja = f (stężenia) – patrz rozdział Spektrofotometria.

Zawartość siarkowodoru podaje się w $\text{mg H}_2\text{S/dm}^3$:

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ mg/dm}^3$$

gdzie: a – ilość H_2S w objętości próbki wody odczytana z krzywej wzorcowej [mg],

V – objętość próbki wody pobranej do analizy.

10. OSZACOWANIE ZAWARTOŚCI JONÓW FOSFORANOWYCH/ JONÓW CHLORKOWYCH

Do badanej próbki wody w probówce o objętości około 5 cm^3 , dodać 5 cm^3 roztworu azotanu (V) srebra (AgNO_3) o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Próbkę wymieszać, wstrząsając.

Wytrącenie żółtego osadu fosforanu(V) srebra może świadczyć o obecności jonów fosforanowych (w przeliczeniu na P_2O_5) w ilości większej niż 100 mg/dm^3 . Brak osadu wskazuje, że zawartość jonów fosforanowych w badanej wodzie nie przekracza 100 mg/dm^3 .

Wytrącenie natomiast białego osadu świadczy o obecności jonów chlorkowych. Jeżeli powstały osady w ilościach obfitych, należy po skonsultowaniu z osobą prowadzącą zajęcia, przeprowadzić próby ilościowe.

11. OZNACZANIE ILOŚCIOWE CHLORKÓW METODĄ MIARECZKOWĄ

Oznaczanie polega na miareczkowaniu chlorków **azotanem srebrowym wobec chromianu potasowego** jako wskaźnika, patrz rozdział: Precypitometria – miareczkowanie strąceniowe.

Wykonanie oznaczania

Przed przystąpieniem do oznaczania należy sprawdzić odczyn badanej wody. Jeżeli odczyn wody nie mieści się w zakresie pH 6,5-10, należy go skorygować przez dodanie kilku kropli 0,5 molowego kwasu siarkowego lub 1,0 molowego ługu sodowego. Następnie do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 odmierzyć 100 cm^3 badanej wody, dodać 1 cm^3 chromianu potasu (o stężeniu 5%) i miareczkować przygotowanym roztworem 0,025-molowym azotanu srebrowego do zmiany zabarwienia z zielonkavo-żółtego na żółtobrazowe. Jednocześnie należy również odmierzyć 100 cm^3 wody destylowanej i potraktować tak, jak badaną próbkę. Zwykle na próbkę „ślepa” (woda destylowana) zużycie roztworu AgNO_3 wynosi $0,2 - 0,3 \text{ cm}^3$.



Fot. 12.1. Próbkę chlorków w trakcie miareczkowania i po zmianie zabarwienia w punkcie równoważnikowym.

Obliczenie wyników:

$$X_{Cl^-} = \frac{c \cdot (a - b) \cdot 35,45 \cdot 1000}{V} \text{ mg/dm}^3$$

gdzie: c – stężenie roztworu $AgNO_3$,

a – objętość roztworu $AgNO_3$ zużyta do zmiareczkowania badanej próbki wody, $[cm^3]$,

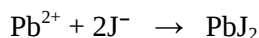
b – objętość roztworu $AgNO_3$ zużyta do zmiareczkowania próbki „ślepej”, $[cm^3]$,

V – objętość próbki wody użytej do oznaczenia, $[cm^3]$,

masa molowa Cl^- - 35,45 g/mol.

12. OSZACOWANIE ZAWARTOŚCI OŁOWIU

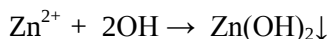
Do badanej próbki wody o objętości około 5 ml, umieszczonej w probówce, dodać 5 ml roztworu jodku potasu (KJ) o stężeniu 1 mol/dm^3 i wstrząsnąć. Wytrącenie obfitego żółtego osadu jodku ołowiu(II) łatwo rozpuszczającego się w nadmiarze odczynnika wytrącającego może świadczyć o obecności jonów Pb^{2+} w ilości większej niż 100 mg/dm^3 .



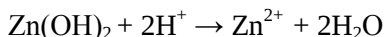
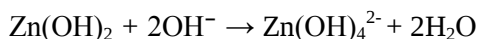
Brak osadu wskazuje, że zawartość jonów ołowiu (II) w badanej wodzie nie przekracza 100 mg/dm^3 .

13. OSZACOWANIE ZAWARTOŚCI CYNKU

Do badanej próbki wody o objętości około 5 ml, umieszczonej w probówce, dodać 5 ml roztworu $NaOH$ o stężeniu 1 mol/dm^3 i wymieszać poprzez wstrząśnięcie. Wytrącenie białego **galaretowatego** osadu wodorotlenku cynku (II) może świadczyć o obecności w roztworze jonów Zn^{2+} w ilości większej niż 100 mg/dm^3 .



Osad rozpuszcza się zarówno w kwasach jak i w zasadach więc też w nadmiarze odczynnika wytrącającego.



Brak osadu wskazuje, że zawartość jonów cynku (II) w badanej wodzie nie przekracza 100 mg/dm^3 .

14. OZNACZANIE TWARDOŚCI OGÓLNEJ METODĄ TESTOWĄ

Zanurzyć do wody pasek testowy na twardość i odczytać ze skali wzorcowej szacunkową wartość twardości.

Oznaczanie ilościowe twardości ogólnej wykonać wg opisu w rozdziale Analiza ilościowa – miareczkowanie kompleksometryczne.

Wzór sprawozdania

WODA W BUDOWNICTWIE - ANALIZA ZANIECZYSZCZEŃ

L.p.	Rodzaj oznaczenia	Analiza jakościowa		Analiza ilościowa		Ocena przydatności wody do celów zarobowych
		metoda	wynik	metoda	wynik	
1.	barwa	kolorymetryczna wizualna				
2.	cukry	kolorymetryczna wizualna				
3.	odczyn	test		pH - metryczna		
4.	humusany	kolorymetryczna wizualna				
5.	detergenty	wzrokowa				
6.	zapach	organoleptyczna				
7.	osad	wzrokowa		szacunkowa		
8.	siarczany	z BaCl_2		miareczkowa		
9.	siarkowodór	organoleptycznie		kolorymetryczna		
10.	fosforany	z AgNO_3				
11.	chlorki	z AgNO_3		miareczkowa		
12.	ołów	z KJ				
13.	cynk	z NaOH				
14.	twardość	test		miareczkowa		

13. ELEKTROCHEMIA

– METODY ELEKTROANALITYCZNE

Elektrochemia jest ważnym działem chemii, zajmującym się:

- wykorzystaniem samorzutnych reakcji do wytwarzania elektryczności,
- wykorzystaniem elektryczności do przeprowadzenia reakcji, które nie zachodzą samorzutnie.

Mechanizm przewodzenia prądu stanowi podstawę podziału przewodników na dwa podstawowe rodzaje:

- **przewodniki elektronowe** (metaliczne) – **nośnikami prądu są elektrony**,
- **przewodniki jonowe** (elektrolityczne) – **nośnikami prądu są jony**.

Metody analizy elektrochemicznej polegają na wykorzystaniu zjawisk związanych:

- z przepływem prądu przez roztwory elektrolitów,
- z reakcjami zachodzącymi na elektrodach w zetknięciu z roztworami elektrolitów.

Tabela 13.1. Klasyfikacja metod elektroanalitycznych

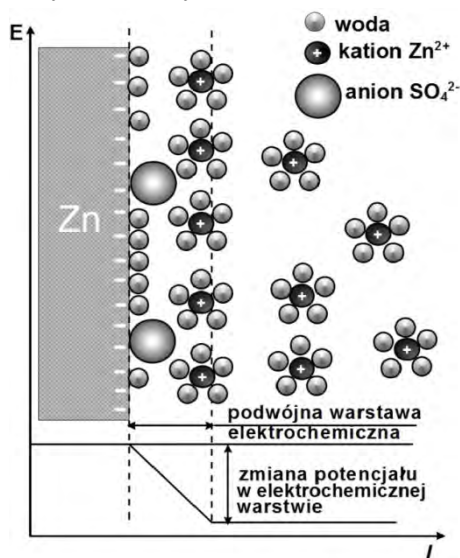
Zjawisko	Wielkość mierzona	Nazwa metody
Reakcje elektrodowe w całej masie roztworu	Masa metalu lub innych substancji wydzielonych na elektrodzie	Elektrogravimetria
	Ładunek elektryczny	Kulometria
Reakcje elektrodowe w warstwie dyfuzyjnej	Różnica potencjałów elektrod	Potencjometria Miareczkowanie potencjometryczne
	Natężenie prądu przy stałym potencjale	Miareczkowanie amperometryczne
	Natężenie prądu jako funkcja doprowadzonego napięcia	Woltamperometria Polarografia
Przepływ prądu przez elektrolit	Przewodnictwo	Konduktometria Oscylometria

13.1. POWSTAWANIE POTENCJAŁU ELEKTRYCZNEGO

Na granicy dwóch faz (np. metal zanurzony w roztworze wodnym), powstaje **elektrochemiczna warstwa podwójna** w wyniku nierównomiernego rozkładu ładunków elektrycznych, pochodzących od jonów i elektronów. Występowanie różnic potencjałów na granicach faz jest zjawiskiem powszechnym i pełni istotną rolę w przyrodzie, również w powstawaniu potencjału elektrody i napięcia w ogniwach galwanicznych.

Elektryczna warstwa podwójna utworzona jest z elektronów (od strony metalu) i równoważących ich ładunek jonów (od strony elektrolitu) oraz z obojętnych polarnych cząsteczek wody, zaadsorbowanych na granicy faz.

Powierzchnia zetknięcia elektrody z roztworem zachowuje się jak kondensator elektryczny, którego ładunek jest określony przez niedobór lub nadmiar elektronów w materiale elektrody, oraz (dla zachowania elektroobojętności) przez nadmiarowe kationy lub aniony w fazie roztworu elektrolitu



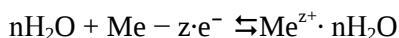
Rys. 13.1. Schemat powstawania podwójnej warstwy elektrochemicznej

W procesach elektrochemicznych nośniki ładunków elektrycznych (elektrony lub jony) muszą przechodzić z jednej fazy do drugiej przez podwójną warstwę elektrochemiczną co związane jest z wykonaniem określonej pracy. Szybkość tych procesów jest więc uzależniona od budowy warstwy podwójnej i występującej w niej różnicy potencjałów (Rys. 13.1.).

13.2. ELEKTRODY

Elektroda, inaczej półogniwo jest to układ składający się np. z metalu i otaczającego go roztworu elektrolitu. Na granicy faz powstała podwójna warstwa elektryczna wywołuje skok potencjału, jest to **potencjał elektrochemiczny**. W zależności od zdolności metalu do przechodzenia do roztworu w postaci jonów - ładuje się on względem roztworu ujemnie lub dodatnio.

Metale po zanurzeniu do elektrolitu wykazują tendencję do przechodzenia do roztworu w postaci jonów dodatnich pozostawiając elektrony w metalu, co można zapisać strzałką w prawo:



gdzie: e – elektron pozostający w metalu,

Me – metal,

$\text{Me}^{z+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – jon metalu w roztworze otoczony polarnymi cząsteczkami wody, w wyniku hydratacji.

Natomiast jony tego metalu po zbliżeniu do granicy faz ulegają redukcji przez pobranie elektronów z metalu i wbudowują się w sieć krystaliczną tego metalu (strzałka w lewo).

Szybkości tych dwóch procesów są początkowo różne, aż do ustalenia się równowagi. Jeśli przeważa wysyłanie jonów z metalu, to metal ładuje się ujemnie względem elektrolitu (metale nieszlachetne np. cynk, żelazo). Nadmiar ładunków ujemnych na elektrodzie powoduje przyciąganie jonów dodatnich, co spowalnia proces wysyłania ich przez metal, a przyspiesza przechodzenie z roztworu do sieci krystalicznej metalu.

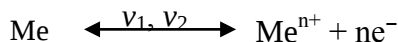
W przeciwnym przypadku, gdy jony szybciej przechodzą z elektrolitu do metalu (metale szlachetne np. miedź) – metal ładuje się dodatnio względem elektrolitu odpychając jony dodatnie i stopniowo zmniejszając szybkość tego procesu a przyspieszając proces przeciwny. Następuje zatem hamowanie szybszego procesu i przyspieszanie wolniejszego aż do wyrównania szybkości obydwu procesów czyli uzyskania stanu równowagowego, w którym występuje już stała różnica potencjałów między metalem i elektrolitem zwana **potencjałem równowagowym elektrody - II**.

O zdolności przechodzenia metali w stan jonowy decydują funkcje termodynamiczne tzw. entalpia swobodna (potencjał termodynamiczny ΔG). Jeżeli potencjał termodynamiczny produktów jest mniejszy niż substratów, to reakcja jest samorzutna.

Elektroda, spolaryzowana dodatnio, na której zachodzi proces utleniania (oddawania elektronów) nazywana jest **anodą**, a utleniane cząstki chemiczne (atomy, jony) uwalniają do niej elektrony. Redukcja zachodzi na drugiej elektrodzie, spolaryzowanej ujemnie nazywanej **katodą**, a cząstki ulegające redukcji pobierają od niej elektrony. Sumaryczna reakcja powoduje przepływ elektronów w zewnętrznym przewodniku łączącym obie elektrody.

13.2.1. Polaryzacja elektrolityczna

Dążność metalu do przechodzenia do roztworu w postaci jonowej nazywa się **prężnością roztwórczą**. Kinetykę procesu można wyrazić jako przebieg dwóch reakcji z szybkością v_1 i v_2 :



W stanie równowagi szybkość reakcji $v_1 = v_2$, przez granicę metal - roztwór płynie w obu kierunkach jednakowy prąd elektryczny, tzw. **prąd wymiany I_0** .

$$I_0 = I_{\text{katodowy}} = I_{\text{anodowy}}$$

Napięcie powstające pod wpływem zmian warunków elektrycznych układu (doprowadzonego napięcia) nazywa się **polaryzacją elektrolityczną**. Odpowiednio:

- **polaryzacja anodowa** – zmiana potencjału elektrody w kierunku większych wartości,
- **polaryzacja katodowa** – zmiana potencjału elektrody w kierunku mniejszych wartości.

Pod względem zdolności elektrod do ulegania polaryzacji odróżnia się dwa graniczne przypadki: elektrody doskonale polaryzowalne i elektrody doskonale odwracalne.

Substancje, które redukując się lub utleniając na elektrodzie, zmniejszają jej polaryzację (odbierają z niej ładunek) nazywamy **depolaryzatorami**.

Miarą polaryzacji elektrolitycznej jest **nadnapięcie „ η ”**, które jest różnicą między potencjałem elektrody Π_i podczas przepływu przez nią prądu większego od prądu wymiany a potencjałem elektrody w stanie równowagi Π .

$$\eta = \Pi_i - \Pi$$

Należy podkreślić, że nie można zmierzyć bezwzględnej wartości potencjału elektrody, gdyż przy pomiarze należy jeden przewód woltomierza połączyć z metalem elektrody, a drugi zanurzyć do elektrolitu. Stanowiłby on łącznie z elektrolitem drugą elektrodę, a więc pomiar obejmowałby napięcia metal/elektrolit na dwóch elektrodach, a nie na jednej. Z tego powodu wprowadzono elektrodę wzorcową, której potencjał w każdej temperaturze umownie przyjęto za równy zero. Jest to standardowa (inaczej - normalna) elektroda wodorowa.

13.2.2. Standardowa elektroda wodorowa

Standardowa elektroda wodorowa zbudowana jest z płytki platynowej, pokrytej bardzo rozdrobnioną platyną (tak zwaną czernią platynową). Zanurzona jest do roztworu mocnego kwasu o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($a_{\text{H}^+} = 1$) i omywana

strumieniem wodoru pod ciśnieniem jednej atmosfery (101325 Pa) – są **to warunki standardowe**.

Umownie potencjał równowagowy takiej elektrody (Π^0) równy jest 0.

$$\Pi_{\text{H}}^0 \equiv 0$$

Potencjał elektrody (względny) definiuje się zatem jako napięcie równowagowe ogniwa zbudowanego z badanej elektrody i standardowej elektrody wodorowej. Wartość potencjału elektrody, wyprowadzony z funkcji termodynamicznych, **określa wzór Nernsta**:

$$\Pi_r = \Pi^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_k^{v_k})_{\text{utl}}}{(a_k^{v_k})_{\text{red}}}$$

gdzie: Π_r – równowagowy potencjał elektrody (V),

Π^0 – w sensie fizycznym jest to standardowy potencjał elektrody mierzony w temperaturze 298K, gdy aktywności wszystkich reagujących substancji są równe jedności,

R – stała gazowa, wynosi $8,314 \text{ W} \cdot \text{s/mol} \cdot \text{K}$,

T – temperatura, w stopniach Kelwina,

z – liczba elektronów biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej (np. liczba elektronów pobieranych przez jeden jon metalu przy jego redukcji do obojętnego atomu, równa ładunkowi jonu),

F – stała Faraday'a 96500 (C/mol) ,

a_k – aktywność składnika k w elektrolicie, (dla czystych substancji stałych i ciekłych jest równa jedności); w roztworze rozcieńczonym – w przybliżeniu równa molowemu stężeniu tego składnika.

v_k – liczba stechiometryczna określająca liczbę jonów lub cząsteczek k-tej substancji, biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej;

„+” – w przypadku aktywności jonów dodatnich (kationów),

„-” – w przypadku aktywności jonów ujemnych (anionów).

Indeksy "utl" i "red" oznaczają, że wyrażenie w nawiasie dotyczy wszystkich składników biorących udział w reakcji elektrodowej po tej stronie, gdzie występuje odpowiednio forma utleniona lub zredukowana składnika, zmieniającego stopień utlenienia.

Wzór Nernsta przybiera znacznie prostszą postać, jeśli podstawić wartości liczbowe stałych oraz zależność między logarytmem naturalnym i dziesiętnym i $T = 298\text{K}$:

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,059 \log x$$

Dla elektrody, w której metal wymienia jony z roztworu zgodnie z reakcją:



wzór ten można zapisać:

$$\Pi_r(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \Pi^o(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{0,059}{z} \log[\text{Me}^{z+}]$$

gdzie:

$\text{Me}^{z+} / \text{Me}$ – oznacza elektrodę zbudowaną z metalu Me i roztworu zawierającego jony Me^{z+} ,
[Me] – stężenie formy zredukowanej do metalu = 1

13.3. RODZAJE ELEKTROD

Podział elektrod ze względu na budowę i zasadę działania.

- **Elektrody jonowymienne** - gdy w procesie elektrodowym przez granicę faz przewodnik elektronowy /elektrolit , przechodzą jony. Należą do nich elektrody metalowe i gazowe.

Elektrody jonowymienne dzielą się na:

- elektrody pierwszego rodzaju, w których metal elektrody pozostaje w równowadze z jego jonami pochodzącymi ze zdysocjowanej soli tego metalu,
- elektrody drugiego rodzaju, w których metal jest pokryty trudno rozpuszczalną solą tego metalu i zanurzony w roztworze, zawierającym dowolną sól o anionie wspólnym z solą trudno rozpuszczalną: $\text{Me}|\text{MeX}|\text{X}^{-}$.
- **Elektrody redoks** - gdy przez granicę faz przechodzą elektrony. Trzeba podkreślić, że elektrony po przejściu do elektrolitu natychmiast łączą się z substancjami ulegającymi redukcji. Zwykle jest to metal, który służy za wymiennik elektronów, zanurzony do roztworu soli tego samego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia – Pt, $\text{Me}^{z+} | \text{Me}^{k+}$.

Podział elektrod ze względu na funkcje w układzie pomiarowym.

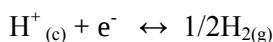
- **Elektrody wskaźnikowe** – potencjał elektrod jest zależny od stężenia jonu (względem którego elektroda jest odwracalna) w badanym roztworze.
- **Elektrody porównawcze** – potencjał jest stały, niezależny od składu roztworu badanego.

13.3.1. Elektrody pierwszego rodzaju

Elektrody pierwszego rodzaju, służą jako tzw. **elektrody wskaźnikowe**, np. srebrowe, rtęciowe, miedziowe, kadmowe czy cynkowe i mogą mierzyć stężenia kationów pozostających w równowadze z metalem elektrody. Inne ze względu na małą szybkość ustalania się równowagi reakcji elektrodowej nie mogą być wykorzystane do tego celu.

Elektrodą wskaźnikową jest również elektroda wodorowa (niestandardowa), zanurzona w roztworze wodnym, w którym zawsze znajdują się jony wodorowe o określonym stężeniu.

Na powierzchni platyny ustala się stan równowagowy dla reakcji:



Potencjał tej elektrody wyraża wzór:

$$\Pi_{\text{r}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}$$

Tabela 13.2. Potencjały standardowe wybranych elektrod jonowymiennych pierwszego rodzaju:

Elektroda	Li ⁺ /Li	Ca ²⁺ /Ca	Na ⁺ /Na	Mg ²⁺ /Mg	Al ³⁺ /Al	Zn ²⁺ /Zn
Π^0, V	-3,00	-2,84	-2,71	-2,38	-1,66	-0,76
Elektroda	Cr ³⁺ /Cr	Fe ²⁺ /Fe	Cd ²⁺ /Cd	Ni ²⁺ /Ni	Sn ²⁺ /Sn	Pb ²⁺ /Pb
Π^0, V	-0,71	-0,44	-0,40	-0,24	-0,14	-0,13
Elektroda	H ⁺ /H	Cu ²⁺ /Cu	Ag ⁺ /Ag	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Pt ²⁺ /Pt	Au ³⁺ /Au
Π^0, V	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,2	+1,42

Jeśli ciśnienie wodoru omywającego platynę jest równe ciśnieniu atmosferycznemu wówczas wzór przybiera jeszcze prostszą postać:

$$\Pi_{\text{r}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \log[\text{H}^+] = -0,059\text{pH}$$

Powszechnie do pomiarów pH, jako elektrodę wskaźnikową stosuje się **elektrodę szklaną**. Najważniejszą częścią elektrody szklanej jest bardzo cienka membrana, najczęściej w kształcie bańki, wykonana ze specjalnego gatunku szkła, przytopiona do grubszej rurki. W bańce znajduje się roztwór o stałym składzie i elektroda porównawcza - zwykle chlorosrebrowa. Wewnętrzna część membrany oraz elektroda porównawcza mają stałe potencjały, natomiast

zewnątrzna powierzchnia membrany uzyskuje potencjał liniowo zależny od pH badanego roztworu.

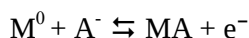
Potencjał elektrody szklanej rozpatrywany jako różnica potencjałów pomiędzy metalem wewnętrznej elektrody porównawczej i roztworem na zewnątrz bańki szklanej wyraża się wzorem:

$$\Pi_{\text{szkl.}} = \Pi^{\circ}_{\text{szkl.}} - 0,059\text{pH}$$

$E^{\circ}_{\text{szkl.}}$ oznacza potencjał elektrody szklanej w roztworze o pH = 0 (stężenie jonów wodorowych równa się 1).

13.3.2. Elektrody drugiego rodzaju

Elektrody drugiego rodzaju mogą służyć do pomiaru stężeń różnych anionów. Najważniejsze z nich to elektroda chlorosrebrowa i elektroda kalomelowa. Potencjał takiej elektrody zależy od stężenia w roztworze anionu tej soli. Równanie reakcji elektrodowej ma postać:



Przykład: elektroda chlorosrebrowa ($Ag^0 + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$)

Najczęściej, przy odpowiedniej konstrukcji, stosowane są jako **elektrody porównawcze o stałym potencjale**.

Nasycona elektroda kalomelowa, jako elektroda porównawcza, zbudowana jest z drutu platynowego, pokrytego warstwą rtęci (Hg) i warstwą pasty o składzie Hg, Hg₂Cl₂ zanurzonego w nasyconym roztworze KCl z kryształkami KCl. Rtęć styka się z roztworem w którym stężenie jonów rtęci(I) jest stałe. Potencjał elektrody zależy od stężenia jonów chlorkowych, które w roztworze nasyconym KCl jest stałe. Wówczas potencjał równowagowy w 298K wynosi 0,2415 V.

13.3.3. Elektrody redoks

Elektrody utleniająco - redukujące (redoks) zbudowane są zwykle z płytki platynowej spełniającej funkcję przewodnika elektronów, zanurzonej w roztworze zawierającym substancję w postaci utlenionej i zredukowanej (jony tego samego pierwiastka różniące się stopniem utlenienia). Potencjał takiej elektrody zależy od stosunku stężeń obu postaci. Elektrody redoks są najczęściej stosowane jako elektrody wskaźnikowe w miareczkowaniach redoksymetrycznych.

Przykładem elektrody redox jest platyna, zanurzona do roztworu zawierającego jony żelaza(II) i jony żelaza(III).

Potencjał elektrody Π_r wyraża się wzorem:

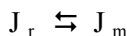
$$\Pi_r(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \Pi^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Wśród elektrod redoks szczególny rodzaj stanowią elektrody gazowe, w których przewodnik elektronowy zanurzony jest w roztworze nasyconym gazem, zawierającym jony powstałe w wyniku redukcji lub utleniania tego gazu.

13.3.4. Elektrody jonoselektywne

Elektrody jonoselektywne – reagują selektywnie na określony jon w obecności innych. Istotnym elementem ich budowy jest membrana (stała lub ciekła), zawierająca substancję elektroaktywną. W elektrodach tych na granicy faz membrana/roztwór powstaje różnica potencjałów zależna od aktywności określonego jonu, który występuje w fazie roztworu i w fazie membrany, mogąc przechodzić łatwo z jednej do drugiej.

W procesach elektrodowych nie biorą udziału elektrony, a za powstawanie potencjału jest odpowiedzialna równowaga reakcji wymiany jonowej między roztworem a membraną, wyrażona równaniem:



gdzie: J_r – jon J w roztworze,

J_m – jon J w fazie membrany.

13.4. SZEREG ELEKTROCHEMICZNY METALI

Szereg elektrochemiczny metali (inaczej szereg napięciowy) to zestawienie metali, według ich aktywności chemicznej, której miarą jest potencjał standardowy Π^0 .

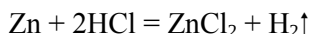
Punktem odniesienia dla tego zestawienia jest elektroda wodorowa, której potencjał standardowy (normalny) przyjmuje się umownie za zero.

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Sb	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
ujemny potencjał standardowy Π^0														0	dodatni Π^0						

W szeregu elektrochemicznym, oprócz metali, uwzględnione są potencjały standardowe reakcji redox (Tablica VIII).

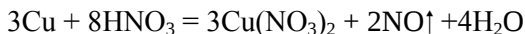
Pozycja w szeregu elektrochemicznym dostarcza wielu cennych informacji.

- Metale o ujemnych potencjałach standardowych mogą wypierać wodór. Metale te są metalami aktywnymi, nazywane tradycyjnie nieszlachetnymi np. cynk:

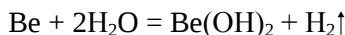


- Metale o dodatnich potencjałach normalnych nie wypierają wodoru z kwasów i bywają nazywane metalami szlachetnymi. Reagują one

z kwasami tlenowymi (wykazującymi właściwości utleniające), ale wg innego schematu, np. roztworzenie miedzi w kwasie azotowym:



- Każdy z metali może wypierać z roztworu metale, którym odpowiadają elektrody o bardziej dodatnich potencjałach standardowych.
- Im bardziej ujemny potencjał normalny metalu, tym mocniejszym jest **reduktorem**.
- Im bardziej dodatni potencjał normalny metalu, tym mocniejszym jest **utleniaczem**.
- Metale alkaliczne (I i II grupa główna) wypierają wodór z wody, np.:



- Można przewidywać kierunek reakcji redoks zwłaszcza w ogniwach korozyjnych.
- Pomaga przy projektowaniu ogniw o odpowiedniej sile elektromotorycznej i ochronie elektromotorycznej metali i stopów.
- Z uwzględnieniem nadnapięcia można przewidzieć kolejność wydzielania się metali podczas elektrolizy (tzw. elektrorafinacja).

13.5. OGNIWO GALWANICZNE

Ogniwo galwaniczne (elektrochemiczne) jest to układ, w którym samorzutny przebieg reakcji chemicznych wytwarza prąd elektryczny. Zbudowane jest z dwóch elektrod połączonych elektrolitem. Elektrolity poszczególnych elektrod (półogniw) rozdzielone są półprzepuszczalną przegrodą (kluczem elektrolitycznym), która utrudnia ich mieszanie się.

Ogniwo elektrochemiczne, a właściwiej elektrolityczne ponieważ w trakcie pomiaru zachodzą w nim procesy elektrolizy składa się z co najmniej dwóch elektrod:

- **elektrody pracującej** (ang. WORK -*working electrode*),
- **elektrody odniesienia** (ang. REF -*reference electrode*), zanurzonych w roztworze dobrze przewodzącego elektrolitu.

Obecnie stosuje się bardzo często **trójelektrodowe ogniwa elektrochemiczne**, w których oprócz elektrody pracującej i odniesienia znajduje się dodatkowa (trzecia) elektroda zwaną **elektrodą pomocniczą** lub *przeciwelektrodą* (ang. AUX –*auxiliary* lub CE –*counter electrode*). Układy elektroniczne współpracujące z tego typu trójelektrodowym ogniwem określa się mianem **potencjostat**.

W układach trójelektrodowych **przepływ prądu** odbywa się pomiędzy

elektrodą pracującą *WORK* a elektrodą pomocniczą *AUX*. **Wielkość powierzchni i oporność wewnętrzna** elektrody odniesienia *REF* nie ma znaczenia gdyż służy ona jedynie do **bezproudowego** pomiaru potencjału elektrody pracującej.

13.5.1. Siła elektromotoryczna ogniwa

Siła elektromotoryczna ogniwa (*SEM*), jest miarą zdolności ogniwa do spowodowania przepływu elektronów przez obwód. Jest to równowagowe napięcie ogniwa.

SEM ogniwa definiuje się jako różnicę potencjałów elektrody dodatniej (o wyższej wartości potencjału Π_{katoda}) i ujemnej (Π_{anoda}) dla ogniwa otwartego, czyli takiego, w którym obwód elektryczny nie jest jeszcze zamknięty, a opór między biegunami ogniwa jest nieskończenie wielki.

$$SEM = \Pi_{\text{katoda}} - \Pi_{\text{anoda}} = E$$

Dla standardowych warunków wartość *SEM* nazywana jest **standardową siłą elektromotoryczną** i oznaczana jest symbolem E^0 .

Stanem standardowym gazu jest czysty gaz pod ciśnieniem 1 atm., a stanem standardowym elektrolitu jest jego roztwór o stężeniu 1 mol/dm^3 .

W przypadku ogniw takich samych jakościowo, ale różniących się aktywnościami a_1 , a_2 , (stężeniami) również powstaje różnica potencjałów.

Dla ogniw stężeniowych można wyprowadzić następującą zależność:

$$E = \left| \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_1}{a_2} \right|$$

gdzie: a_1 i a_2 – aktywności takich samych jonów w roztworze.

Dla ogniw stężeniowych zbudowanych z elektrod wodorowych słuszny jest wzór:

$$E = 0,059 - \Delta\text{pH}$$

13.5.2. Polaryzacja ogniwa

W trakcie pracy ogniwa (w przypadku pobierania prądu z ogniwa) zachodzi zjawisko zmiany potencjału elektrod, jednej lub obu, **zwane polaryzacją ogniwa**. Anoda staje się bardziej elektrododatnia (bardziej szlachetna), a katoda – bardziej elektroujemna (bardziej reaktywna). Polaryzacja hamuje pracę ogniwa, czyli zmniejsza prędkość procesów elektrodowych.

Zmiana potencjału równowagowego elektrody może być wywołana samorzutnie przez dołączenie innej elektrody. Jeżeli dołączona elektroda ma wyższy potencjał (metal bardziej szlachetny) to przez granicę faz: metal- elektrolit będzie płynąć wypadkowy prąd związany z redukcją jonów na elektrodzie ($\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$), nazywany prądem katodowym (i_K). W przeciwnym

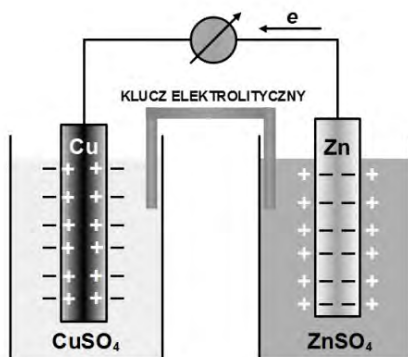
przypadku gdy dołączona elektroda ma potencjał niższy (mniej szlachetny metal), popłynie, przez tę elektrodę, wypadkowy prąd anodowy (i_A).

Polaryzację elektrody można też wymusić poprzez połączenie jej ze źródłem prądu stałego. Połączenie z biegunem dodatnim (+) powoduje odpływ elektronów, potencjał elektrody jest wyższy od równowagowego co intensyfikuje proces anodowy i odwrotnie jest z biegunem ujemnym (popłynie prąd katodowy).

Możliwość wpływania na wielkość potencjału elektrody, a tym samym na szybkość procesów tam zachodzących ma ogromne znaczenie w technologiach elektrochemicznych i odróżnia je od chemicznych (bez przepływu prądu).

13.5.3. Ogniwo Daniella

Ogniwo zbudowane z elektrody miedziowej zanurzonej w elektrolicie jej jonów np. $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ i cynkowej $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ to przykład prostego układu zwanego **ogniwem Daniella** (rys.2).



Rys. 13.2. Ogniwo Daniella.
Elektroda cynkowa - anoda. Elektroda miedziowa – katoda.
Elektrolity: siarczan(VI) cynku(II) i siarczan(VI) miedzi(II)

Na elektrodzie cynkowej zachodzą **procesy utlenienia**:

- na **anodzie**: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$,

na elektrodzie miedzianej **procesy redukcji**

- na **katodzie**: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$.

Jeżeli przez ogniwo nie płynie prąd ($I = 0$, opór zewnętrzny nieskończenie wielki) wówczas ogniwo jest w stanie równowagi,

Siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa Daniella wynosi:

$$SEM = \Pi_K - \Pi_A = \Pi_{\text{Cu}} - \Pi_{\text{Zn}}$$

gdzie: Π_K – potencjał katody (V)

Π_A – potencjał anody (V)

Potencjały elektrod miedziowej i cynkowej wyrażone są wg następujących wzorów:

$$\Pi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \Pi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

$$\Pi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \Pi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$

W warunkach standardowych : $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1, \approx [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1$

$$\text{SEM}^0 = \Pi_{\text{K}}^0 - \Pi_{\text{A}}^0 = \Pi_{\text{Cu}}^0 - \Pi_{\text{Zn}}^0$$

Przykład 1.

Oblicz standardową SEM ogniwa Daniella.

Rozwiązanie:

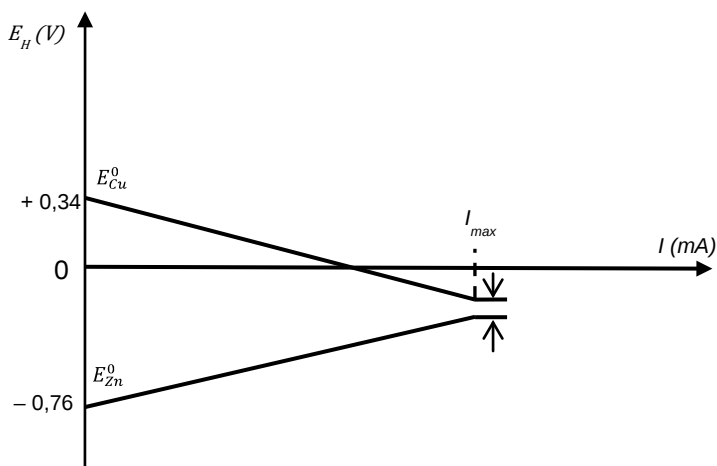
Z tabeli 13.1. $\Pi_{\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$, natomiast $\Pi_{\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$

Siła elektromotoryczna standardowa w ogniwie Daniella wynosi:

$$\text{SEM}^0 = E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Polaryzacja ogniwa Daniella

Jeżeli z ogniwa czerpany jest prąd, wówczas nastąpi proces polaryzacji obu elektrod. Potencjał elektrody miedzianej przesunę się w stronę potencjału ujemnego, odwrotnie jest z potencjałem elektrody cynkowej (rys. 13.3).



Rys.13.3. Zależność zmiany potencjału od płynącego prądu w pracującym ogniwie Daniella (warunki standardowe)

Różnica potencjałów w ogniwie maleje proporcjonalnie do wzrostu czerpanego prądu z ogniwa. Gdy elektrody są zwarte (opór zewnętrzny R_z bliski 0) płynie w ogniwie prąd $I_{\max}$, napięcie ogniwa przyjmuje wartość minimalną $E_{\min}$

$$E_{\min} = I_{\max} \cdot R_w$$

R_w – opór wewnętrzny ogniwa,

R_z – opór zewnętrzny ogniwa.

13.6. NADNAPIĘCIE ELEKTROD OGNIWA

Pojęcie nadnapięcia jest ściśle związane ze zjawiskiem polaryzacji elektrod (katody i anody). Ilościowo wielkość nadnapięcia ujmujemy wzór:

$$\eta = \Pi_i - \Pi_{\text{równ.}} \text{ (V)}$$

gdzie: η – nadnapięcie (V),

Π_i – potencjał elektrody przez który płynie prąd o natężeniu i ,

$\Pi_{\text{równ.}}$ – potencjał równowagowy.

Nadnapięcie elektrody η zależy od wielu czynników i jest sumą:

$$\eta = \eta_{\Omega} + \eta'_{\Omega} + \eta_e + \eta_s$$

gdzie: η_{Ω} – nadnapięcie oporowe, spadek potencjału wywołany małym przewodnictwem warstw tworzących się lub rozpuszczających na powierzchni elektrody,

η'_{Ω} – nadnapięcie pseudooporowe, spadek potencjału w warstwie elektrolitu między katodą a anodą,

η_e – nadnapięcie elektroaktywacyjne, spowodowane małą szybkością przeniesienia ładunku przez granicę faz elektrody - elektrolit

η_s – nadnapięcie stężeniowe, jest sumą nadnapięć dyfuzyjnego, reakcji i krystalizacji.

13.7. OGNIWA – WYKORZYSTANIE W TECHNICE

Znajomość siły elektromotorycznej pozwala określić ważną funkcję termodynamiczną – potencjał termodynamiczny (entalpię swobodną) reakcji zachodzących na elektrodach w ogniwie oraz stałą równowagi tych reakcji:

$$E^o = \frac{\Delta G^o_{\text{reakcji}}}{z \cdot F}$$

gdzie: $\Delta G^o_{\text{reakcji}}$ – standardowy potencjał termodynamiczny reakcji

E^o – standardowa siła elektromotoryczna ogniwa.

Najważniejsze znaczenie ogniw to możliwość przekształcenia energii chemicznej w bardziej użyteczną postać energii elektrycznej. Trwają ciągle badania nad optymalizacją pracy ogniw. Duże nadzieje budzą tzw. ogniwa paliwowe.

Większość ogniw paliwowych do produkcji energii elektrycznej wykorzystuje wodór na anodzie oraz tlen na katodzie. Są to ogniwa wodorowe. Proces produkcji energii nie zmienia chemicznej natury elektrod oraz wykorzystywanych elektrolitów. W ogniwach galwanicznych wytwarzanie prądu opiera się na szeregu reakcji chemicznych, które doprowadzają do zmiany składu elektrolitów lub elektrod. Ogromną zaletą ogniw wodorowych jest brak zanieczyszczeń – produktem reakcji jest para wodna.

13.8. UZGADNIANIE REAKCJI REDOKS I OBLICZENIA WIELKOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH.

Rekcje utlenienia i redukcji zwane w skrócie reakcjami redoks to procesy chemiczne, podczas których zachodzą zmiany stopnia utlenienia niektórych atomów (również jonów) zawartych w substratach.

Aby poprawnie zapisać reakcję redoks należy znać nie tylko substraty lecz i produkty reakcji. Uprzywilejowany kierunek takiej reakcji można określić, obliczając siłę elektromotoryczną danej reakcji.

Siła elektromotoryczna reakcji redoks jest to algebraiczna suma potencjałów reakcji połówkowych, których kierunek jest zgodny z zapisami reakcji redoks. Jako uprzywilejowany kierunek reakcji przyjmuje się kierunek przebiegu reakcji w roztworze, w którym wyjściowe stężenia wszystkich substratów i produktów są jednakowe, i wynoszą 1 mol/dm^3 i wówczas potencjał reakcji połówkowej będzie równy potencjałowi standardowemu (normalnemu).

Wartości liczbowe potencjałów normalnych niektórych reakcji połówkowych redoks podawane są w tabelach (tabela VIII) oraz w wielu tematycznych podręcznikach. Jeżeli reakcja połówkowa zapisana jest w kierunku odwrotnym niż w tabeli - należy zmienić znak potencjału normalnego.

Jeżeli obliczona siła elektromotoryczna (*SEM*) reakcji redoks ma wartość dodatnią, uprzywilejowanym kierunkiem reakcji jest kierunek z lewa na prawo, jeśli wartość *SEM* jest ujemna - z prawa na lewo.

Uzgadniając ilości cząsteczek lub jonów będących substratami i produktami reakcji redoks należy kolejno uzgodnić trzy bilanse.

- Bilans elektronów biorących udział w procesie utlenienia i redukcji (ilość elektronów oddanych w reakcji utlenienia powinna być równa ilości elektronów pobranych w reakcji redukcji).
- Bilans ładunków elektrycznych jonów występujących po obydwu stronach równania reakcji (algebraiczne sumy ładunków jonów po obydwu stronach reakcji muszą być sobie równe).
- Bilans materiałowy (ilości poszczególnych rodzajów atomów po obydwu stronach równania reakcji muszą być jednakowe).

Przykład 1

Zbilansuj reakcję redox i oblicz jej siłę elektromotoryczną.

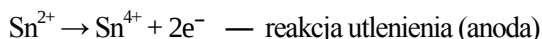
a) Bilansowanie reakcji redoks: $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$

b) Obliczanie jej siły elektromotorycznej i określanie uprzywilejowanego kierunku przebiegu.

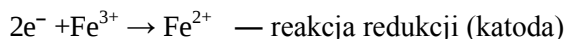
Rozwiązanie a).

1. Dokonanie bilansu elektronów biorących udział w reakcji redoks.

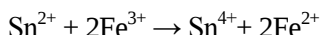
Reakcję można zapisać jako dwie sprzężone reakcje półokwowe:



i druga reakcja półokwowa



Ilość elektronów oddanych przez jon cyny (II) jest dwukrotnie większa niż pobranych przez jony żelaza (III). Należy więc podwoić ilość jonów Fe^{3+} i Fe^{2+} :



2. Uzgodnienie bilansu ładunków jonów.

Obliczanie algebraicznej sumy ładunków jonów po każdej stronie równania:

$$P = +4 + 2 \cdot (+2) = +8$$

$$L = +2 + 2 \cdot (+3) = +8$$

Bilans jest uzgodniony, tak więc inne jony obecne w roztworze nie biorą udziału w tej reakcji.

3. Bilans materiałowy.

Obliczone ilości poszczególnych rodzajów atomów po obu stronach równania są sobie równe, więc bilans materiałowy jest uzgodniony.

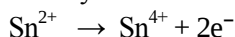
Ostateczny zapis równania reakcji $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ i potencjałów elektrod

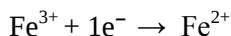
$$\Pi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = \Pi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Rozwiązanie b).

Obliczanie siły elektromotorycznej, czyli SEM w warunkach normalnych dla reakcji standardowych.

Uzgodniony zapis reakcji półokwowych:



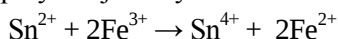


Należy wyszukiwać takie reakcje w tabeli potencjałów reakcji połówkowych redoks (tabela...):



Pierwsza reakcja połówkowa jest zapisana w kierunku przeciwnym. Należy zmienić jej kierunek, a zatem i znak potencjału normalnego. *SEM* redox dla omawianej reakcji

Obliczana *SEM* redox dla omawianej reakcji jest sumą algebraiczną potencjałów i wynosi: $SEM = (-0,15 \text{ V}) + (+0,77 \text{ V}) = +0,62 \text{ V}$. Dodatni znak $SEM = +0,62 \text{ V}$ określa uprzywilejowany kierunek reakcji z lewa na prawo, tzn.:

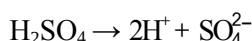


Przykład 2.

Oblicz potencjał elektrody wodorowej (ciśnienie wodoru standardowe) w roztworze H_2SO_4 o stężeniu 0,005 M.

Rozwiązanie

Kwas siarkowy(VI) jest mocnym kwasem i dysocjuje następująco:



Stężenie jonów wodorowych jest dwukrotnie większe od stężenia kwasu, a więc wynosi: $0,005 \text{ M} \cdot 2 = 0,01 \text{ M}$.

Wstawiamy do wzoru Nernsta na potencjał elektrody wodorowej

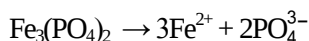
$$\Pi_{\text{H}} = 0,059 \log 0,01 = 0,059 \cdot (-2) = -0,118 \text{ V}$$

Przykład 3.

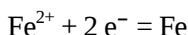
Oblicz potencjał elektrody żelazowej zanurzonej w roztworze $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ o stężeniu 0,001 M.

Rozwiązanie

Obliczanie stężenia jonów Fe^{3+} :



Stężenie Fe^{2+} jest trzykrotnie większe od stężenia molowego $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ i wynosi $0,003 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Na elektrodzie zachodzi następująca reakcja:



W tablicach szukamy Π° dla tej reakcji, $z = 2$, i wartości liczbowe wstawiamy do wzoru Nernsta:

$$\Pi_{\text{Fe}} = -0,44 + 0,059/2 \cdot \log 3 \cdot 10^{-3} = 0,44 + 0,029 \cdot (-2,52) = -0,44 + -0,073 \approx -0,513 \text{ V}.$$

Przykład 4.

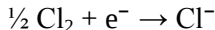
Oblicz potencjał elektrody chlorowej zanurzonej do nasyczonego roztworu AgCl. Iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi 10^{-10} .

Rozwiązanie

Iloczyn rozpuszczalności to iloczyn stężeń jonów powstałych w wyniku dysocjacji soli trudno rozpuszczalnej i w nasycionym roztworze w stałej temperaturze jest wielkością stałą, więc:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

W roztworze, w którym jony Ag^+ i Cl^- pochodzą jedynie z dysocjacji AgCl to ich stężenia molowe są sobie równe i wynoszą po 10^{-5} . Na elektrodzie chlorowej zachodzi następująca reakcja:



zapisany wzór na potencjał elektrody chlorowej wynosi:

$$\Pi_{\text{Cl}} = \Pi_{\text{Cl}}^0 - \frac{0,059}{1} \lg [\text{Cl}^-]$$

$$\Pi_{\text{Cl}} = +1,36 - 0,059 \lg 10^{-5} = 1,36 - 0,059 \cdot (-5) = 1,36 + 0,295 = 1,655 \text{ V}.$$

Przykład 5.

Oblicz równowagowe napięcie ogniwa zbudowanego z normalnej elektrody wodorowej i elektrody wodorowej zanurzonej do 0,001 M roztworu H_2SO_4 .

Rozwiązanie

Napięcie ogniwa, w którym jedną z elektrod jest normalna elektroda wodorowa równe jest bezwzględnej wartości potencjału gdyż $\Pi_{\text{NEW}} = 0$.

Obliczamy pH roztworu H_2SO_4

$$0.001 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ zawiera } [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol w dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,3 = 2,7$$

Obliczamy potencjał elektrody wodorowej

$$\Pi_H = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 2,7 = -0,159 \text{ V}$$

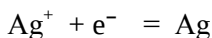
$$E = |0 - 0,159| \text{ V} = 0,159 \text{ V}$$

Przykład 6.

Oblicz równowagowe napięcie ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod srebrowych zanurzonych do roztworu AgNO_3 o stężeniach 0,1 M i 0,0001 M.

Rozwiązanie

Na elektrodzie srebrowej ustala się stan równowagowy dla następującej reakcji:



Wstawiając do wzoru następujące wartości $z = 1$, α_1 w pierwszym roztworze $[\text{Ag}^+] = 0,1$ i α_2 w drugim roztworze $[\text{Ag}^+] = 0,0001$, otrzymujemy:

$$E = 0,059 \cdot \lg \frac{0,1}{0,0001} = 0,059 \cdot \lg 1000 = 0,059 \cdot 3 = 0,177 \text{ V}$$

Rozwiąż samodzielnie zadania:

Zad. 1. Uzgodnij reakcje redoks:

- $\text{ClO}_4^- + \text{Br}^- = \text{ClO}_3^- + \text{Br}_2$,
- $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Sn}^{4+} + \text{J}^- = \text{Sn}^{2+} + \text{J}_2$,
- $\text{S} + \text{Br}^- = \text{Br}_2 + \text{S}^{2-}$,
- $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_4^- = \text{Fe}^{3+} + \text{ClO}_3^-$,
- $\text{SO}_3^{2-} + \text{Br}_2 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^-$,
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- = \text{O}_2 + \text{Mn}^{2+}$.

Oblicz ich siłę elektromotoryczną i określ uprzywilejowany kierunek.

Zad. 2. Oblicz potencjał elektrody wodorowej (ciśnienie wodoru standardowe), zanurzonej w :

- roztworze HCl o stężeniu 0,1 M,
- roztworze o $\text{pH} = 3,8$,
- 0,005 M roztworze wodorotlenku wapniowego,
- czystej chemicznie wodzie,
- 0,01 M roztworze NaCl ,
- 0,1 M roztworze kwasu octowego (stopień dysocjacji 1%).

Zad.3. Oblicz potencjał elektrody:

- a) żelazowej zanurzonej w 0,1 M roztworze FeSO_4 ,
- b) cynkowej zanurzonej w 0,001 M roztworze $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$,
- c) srebrowej zanurzonej w 0,05 M roztworze Ag_2SO_4 ,
- d) chlorowej zanurzonej w 0,1 M roztworze HCl .

Zad.5. Oblicz stężenie molowe roztworu kwasu solnego, w którym elektroda wodorowa (ciśnienie wodoru standardowe) wykazuje potencjał $-0,59 \text{ V}$.

Zad.6. Ile gramów wodorotlenku wapniowego zawiera 2 dm^3 roztworu jeśli elektroda wodorowa wykazuje w nim potencjał $-0,649 \text{ V}$?

Zad. 7. Iloczyn rozpuszczalności siarczanu ołowiowego wynosi 10^{-8} . Oblicz potencjał elektrody ołowiowej zanurzonej w nasyconym roztworze PbSO_4 .

Zad. 8. Oblicz równowagowe napięcie ogniwa zbudowanego z:

- a) nasyconej elektrody kalomelowej i elektrody wodorowej (ciśnienie wodoru 1 atm.) zanurzonej w 1 M roztworze NaOH ,
- b) normalnej elektrody wodorowej (ciśnienie wodoru stand.) i zanurzonej w 1 M roztworze NaCl ,
- c) elektrod wodorowych (ciśnienie wodoru stand.), zanurzonych do roztworów różniących się o cztery jednostki pH,
- d) elektrody wodorowej zanurzonej w roztworze o $\text{pH} = 1$ i roztworze o $\text{pH} = 10$ (ciśnienie wodoru w obydwu elektrodach stand.),
- e) nasyconej elektrody kalomelowej i elektrody srebrowej zanurzonej do nasyconego roztworu AgJ wynosi 37 mV . W ogniwie tym elektroda srebrowa jest dodatnia. Oblicz iloczyn rozpuszczalności AgJ ,
- f) Równowagowe napięcie ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod miedziowych wynosi 60 mV . Stężenie jonów Cu^{+2} w roztworze z anodą wynosi $0,0001 \text{ M}$. Oblicz stężenie Cu^{+2} w drugim roztworze.
- g) Równowagowe napięcie ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod cynkowych zanurzonych w roztworach ZnCl_2 wynosi $0,128 \text{ V}$. Stężenie ZnCl_2 w roztworze z katodą wynosi $0,01 \text{ M}$. Oblicz ZnCl_2 stężenie w drugim roztworze.

Zad. 9. Zbudowano ogniwo składające się z płytki magnezowej zanurzonej w 1 M roztworze $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ i płytki srebrnej zanurzonej w 1M roztworze AgNO_3 . Oba półogniwa połączono kluczem elektrolitycznym zawierającym roztwór KNO_3 . Określ, która elektroda jest anodą, a która katodą. Napisz równania reakcji elektrodowych i sumaryczne równanie reakcji. Zapisz schemat ogniwa.

Zad. 10. Oblicz czy możliwy jest samorzutny proces utleniania jonów bromkowych Br^- przez jony Fe^{3+} . $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$ $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V}$.

Zad. 11. SEM pewnego ogniwa w warunkach standardowych wynosi 2,46V. Elektrode dodatnią w tym ogniwie stanowi srebro. Określ, na podstawie tabeli 13.2. z jakiego metalu została wykonana elektroda ujemna. Przedstaw schemat tego ogniwa oraz napisz równania reakcji przebiegających na jego elektrodach.

13.9. METODY ELEKTROANALITYCZNE

Metody analizy elektrochemicznej bazują na właściwościach elektrochemicznych roztworów i zjawiskach, zachodzących na granicy faz: ciało stałe | roztwór elektrolitu.

Metody te zajmują ważne miejsce w analizie chemicznej ze względu na wygodny pomiar wielkości elektrycznej Y , która jest funkcją wielkości badanej, np. stężenia roztworu, ponadto cechuje je wysoka czułość, dokładność i precyzja. Do zalet można dołączyć niskie koszty aparatury oraz łatwość automatyzacji i komputeryzacji.

W analizie ilościowej miareczkowanie jest jedną z najważniejszych metod oznaczania stężenia związków chemicznych, patrz rozdział Analiza objętościowa. Istotą metody jest znalezienie punktu równoważnikowego (PR) miareczkowania. Metody miareczkowe rozwinęły się bardzo z chwilą, kiedy do określenia PR miareczkowania zastosowano, szereg instrumentalnych metod analitycznych opartych na zjawiskach elektrochemicznych, optycznych, termicznych i innych zachodzących w roztworze podczas miareczkowania. Powstały metody analizy jak np. miareczkowanie potencjometryczne, amperometryczne, konduktometryczne, oscylometryczne, spektrofotometryczne, kolorymetryczne i inne.

Wszystkie te metody wykorzystują fakt, iż PR miareczkowania można ustalić na podstawie przebiegu zmian odpowiedniej właściwości elektrochemicznej, optycznej itd. roztworu w zależności od objętości dodanego czynnika miareczkującego. We wszystkich przypadkach w PR miareczkowania na wykresie ilustrującym powyższą zależność występuje albo punkt przegięcia krzywej, albo załamanie krzywej pozwalające ustalić PR graficznie albo wprost na podstawie obserwacji wskazań właściwego przyrządu pomiarowego. Najstarsze z wymienionych metod to metody miareczkowania elektrometrycznego, opartego na wykorzystaniu zjawisk elektrochemicznych, przebiegających w roztworach miareczkowanych. Wśród tych metod najstarszą jest metoda potencjometryczna i miareczkowania konduktometrycznego.

Potencjometryczne techniki analityczne

Potencjometria opiera się na pomiarze siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod zanurzonych w badanym roztworze (elektrolicie). Elektrolit w obu półogniwach może być jednakowy lub różny. Elektrody dobrane są w ten sposób, że potencjał jednej z nich zależy od aktywności

określonego jonu w badanej próbce (elektroda wskaźnikowa), natomiast potencjał drugiej jest stały w warunkach pomiaru (elektroda porównawcza).

Podstawą potencjometrycznych metod analitycznych jest równanie Nernsta, opisujące liniową zależność potencjału elektrody wskaźnikowej od logarytmu aktywności jonu, względem którego elektroda jest odwracalna. Do celów analitycznych wykorzystuje się na ogół empiryczną postać równania Nernsta;

$$\Pi = \Pi^0 \pm B \log a_i$$

gdzie: Π – potencjał elektrody

Π^0 – potencjał standardowy elektrody

B – nachylenie krzywej kalibracji.

a_i – aktywność jonu w roztworze badanym

Nachylenie krzywej kalibracji B określa zmianę potencjału elektrody przy zmianie stężenia jonów o rząd i wyraża się wzorem:

$$B = \frac{\Delta \Pi}{\Delta \log a_i}$$

Potencjometryczne oznaczanie zawartości określonego składnika roztworu może być przeprowadzane następującymi metodami:

- **metodą potencjometryczną bezpośrednią** – polegającej na wyznaczaniu stężenia oznaczanego składnika na podstawie zmierzonej wartości *SEM*. Są to głównie pomiary pH roztworów, a także oznaczanie stężeń różnych jonów za pomocą elektrod wskaźnikowych również jonoselektywnych.
- **metodą miareczkowania potencjometrycznego** – polegającej na rejestrowaniu zmian potencjału elektrody wskaźnikowej spowodowanych dodawaniem (titranta) lub usuwaniem z roztworu badanego określonych jonów w trakcie miareczkowania.

13.10. OZNACZENIA pH METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ

Metoda ta jest oparta na pomiarach siły elektromotorycznej ogniwa, w którego skład wchodzi elektroda wskaźnikowa o potencjale zależnym od aktywności jonów wodorowych w roztworze i elektroda odniesienia – o stałym, znanym i odtwarzalnym potencjale. Elektrodamy wskaźnikowymi mogą być na przykład elektroda wodorowa, szklana i inne. Jako elektrodę porównawczą stosuje się najczęściej elektrodę kalomelową. Siła elektromotoryczna E utworzonego w ten sposób ogniwa równa jest różnicy potencjałów elektrody odniesienia $\Pi_{\text{odnies.}}$ i elektrody wskaźnikowej $\Pi_{\text{wskaż.}}$

$$E = \Pi_{\text{odnies.}} - \Pi_{\text{wskaż.}}$$

Metoda ta polega na pomiarach *SEM* ogniwa złożonego z elektrody wskaźnikowej o potencjale zależnym od aktywności jonów wodorowych (wodorowa, szklana) i elektrody odniesienia o stałym znanym i odtwarzalnym potencjale (najczęściej kalomelowa lub chlorosrebrowa).

SEM utworzonego ogniwa równa jest różnicy potencjałów obu elektrod.

$$\Pi_{wskaż} = \Pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{H^+} = \Pi_0 + \frac{2,303RT}{zF} \log a_{H^+}$$

gdzie: Π^0 – standardowy potencjał danej elektrody odniesiony do wartości potencjału normalnej elektrody wodorowej, Π^0 dla elektrody wodorowej = 0.

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej

R – stała gazowa

F – stała Faradaya

T – temperatura bezwzględna w K

Podstawiając $pH = -\log a_{H^+}$ i przekształceniu powyższego równania względem pH , otrzymujemy zależność między wartością pH badanego roztworu i wartością *SEM* ogniwa zbudowanego z tego roztworu i zanurzonych w nim dwóch elektrod: wskaźnikowej i odniesienia.

$$pH = \frac{zF}{2,303RT} (E - \Pi_{odniesienia} + \Pi_0)$$

Z równania wynika, że pH mierzonego roztworu zależy od E – siły elektromotorycznej mierzonego ogniwa.

W metodach potencjometrycznych wartość pH wyznacza się najczęściej przy użyciu mierników, zwanych pehametrami. Większość pH -metrów to w istocie mierniki potencjału, w których pH ustala się na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej (*SEM*) ogniwa utworzonego z elektrody wskaźnikowej (zanurzonej w roztworze badanym) i elektrody porównawczej o stałym i znanym potencjale.

Ogniwa te są zwykle połączone z elektronicznym woltomierzem o dużej czułości, który automatycznie przelicza zmierzone *SEM* ogniwa na skalę pH , zgodnie z dostosowanym do warunków pomiaru równaniem Nernsta:

$$E = \Pi - \frac{2,303RT}{F} pH$$

gdzie: E – zmierzony *SEM* ogniwa, zależy od pH roztworu,

Π – potencjał elektrody porównawczej; wartość znana,

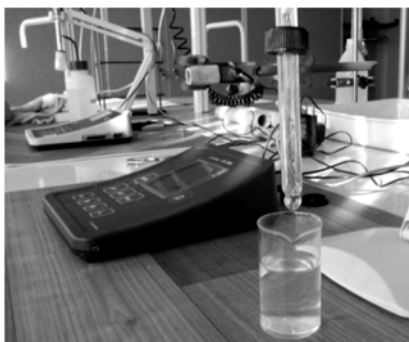
R – stała gazowa,

T – temperatura w skali Kelvina,

F – stała Faradaya.

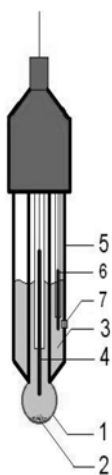
Jako elektrody wskaźnikowej używa się elektrody szklanej. Potencjał elektrody szklanej, tak jak elektrody wodorowej zależy od stężenia jonów wodorowych w elektrolicie.

Najważniejszą częścią elektrody szklanej jest bardzo cienka membrana, najczęściej w kształcie bańki, wykonana ze specjalnego gatunku szkła, przytopiona do grubszej rurki. Na każdej stronie membrany szklanej powstaje potencjał liniowo zależny od pH roztworu, kontaktującego się z jej powierzchnią. Wewnętrzna część membrany oraz elektroda porównawcza mają stałe potencjały, natomiast zewnętrzna powierzchnia membrany uzyskuje potencjał zależny od pH badanego roztworu. W bańce znajduje się roztwór o stałym składzie i elektroda porównawcza, o stałym i znanym potencjale - zwykle chlorosrebrowa (rys 13.4.) – wspólnie tworzą tzw. elektrodę uniwersalną.



Fot. 13.1. Stanowisko do pomiaru pH metodą potencjometryczną

W praktyce wyznaczanie pH badanego roztworu wymaga uprzedniego wycechowania układu za pomocą wzorcowych roztworów o znanych pH.



Rys. 13.4. Zestaw elektrod uniwersalnych do pomiarów pehametrycznych:

1. bańka z porowatego szkła, przez którą mogą swobodnie przenikać jony hydroniowe (H^+) odpowiadające za pH badanego roztworu;
2. czasami na dnie kulki zbiera się nieco stałego chlorku srebra, co jest zjawiskiem normalnym, nie wpływającym na czułość pomiaru;
3. wewnętrzny roztwór wzorcowy - zwykle 0,1 M HCl;
4. elektroda pomiarowa - wykonana ze srebra;
5. szklana obudowa całego układu elektrod;
6. elektroda porównawcza - wykonana ze srebra i zanurzona we wzorcowym roztworze chlorku srebra;
7. membrana łącząca roztwór wzorcowy z roztworem, którego pH się mierzy - membrana ta jest zwykle wykonana z gęstego spieku ceramicznego, który zapobiega mieszanii się obu roztworów ale zapewnia ich elektryczne połączenie;

Oznaczanie pH roztworów w laboratorium polega zatem na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa, którym jest tzw. elektroda uniwersalna. Elektroda ta jest jednoprętowym ogniwem pomiarowym składającym się ze szklanej elektrody wskaźnikowej i chlorosrebrowej elektrody odniesienia umieszczonej w jednej wspólnej obudowie. Dokładność uzyskanych wyników przy użyciu pehametrów może sięgać nawet 0,01 jednostki pH.

13.11. ZADANIE DOŚWIADCZALNE – POMIARY pH ROZTWORÓW ORAZ WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU

Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z metodami elektrochemicznymi oznaczania odczynu elektrolitów. Praktyczne wykorzystanie metod potencjometrycznych do obliczeń wielkości chemicznych - stałej równowagi reakcji dysocjacji słabego kwasu.

Na wykonanie ćwiczenia składają się następujące pomiary:

- I. pomiar pH roztworów wodnych metodą potencjometryczną
- II. wyznaczenie stałej dysocjacji słabego kwasu metodą potencjometryczną.

I. POMIAR pH METODĄ potencjometryczną (fot.13.1.)

- **Uruchamianie oraz obsługa miernika pehametrycznego wg instrukcji przyrządu.**

Kalibracja przyrządu – do kalibracji stosuje się roztwory buforowe o znanym pH. Ze względów organizacyjnych, kalibracja przyrządu zostaje przeprowadzona zwykle przed ćwiczeniem.

- **Pomiar pH badanego roztworu**

Do naczynka pomiarowego wlać do 2/3 wysokości otrzymany roztwór. Ostrożnie wyjąć elektrodę pomiarową z naczynia do jej przechowywania, opłukać wodą destylowaną z tryskawki podstawiając pod nią zlewkę. Następnie zanurzyć elektrodę do naczynka z roztworem. Włożyć do roztworu czujnik temperatury. Nacisnąć przycisk **pH** w celu dokonania pomiaru odczynu roztworu.

- Zmierzyć pH każdego roztworu 3-krotnie, wlewając do naczynka nową porcję badanego roztworu dla każdego. Czas pomiaru każdej próbki ograniczyć do około 0,5 minuty.
- Zmierzone wartości pH wpisać do **1 części sprawozdania**, obliczyć wartości średnie.

- Na podstawie średnich wartości pH obliczyć stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych dla badanych roztworów, korzystając ze wzoru:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} \quad \text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-}$$

Przykład obliczenia:

Z pomiaru pH otrzymano następujące wyniki: pH = 4,63, 4,55, 4,61.

Wartość średnia pH = $(4,63 + 4,55 + 4,61) : 3 = 13,79 : 3 = 4,60$

Z definicji: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

Podstawia się w miejsce pH dane z pomiaru:

$-\log[\text{H}^+] = 4,60$; $\log[\text{H}^+] = -4,6 = -5 + 0,6 = \bar{5},4$, gdzie $\bar{5}$, – cecha logarytmu, 0,4 – mantysa.

I sposób obliczenia:

Korzystając z prawa logarytmów, że $\log a \cdot b = \log a + \log b$ i tablic logarytmicznych, posługujemy się równaniem: $[\text{H}^+] = \log 2,5 + \log 10^{-5} = \log 2,5 \cdot 10^{-5}$.

II sposób obliczenia:

Obliczamy wartość stężenia jonów wodorowych $[\text{H}^+]$ przy pomocy kalkulatora posiadającego funkcję 10^x gdzie $x = -4,6$; czyli $[\text{H}^+] = 10^{-4,6}$, lub $[\text{H}^+] = 1 / 10^{4,6}$

$[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mola/dm}^3$, natomiast $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$,

gdzie: K_w - iloczyn jonowy wody, który w temperaturze 20°C wynosi 10^{-14}

$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 2,5 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mola/dm}^3$.

II. WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO, JEDNOPROTONOWEGO KWASU METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ.

Reakcja dysocjacji słabego, jednowodorowego kwasu: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

Wzór na stałą dysocjacji tego kwasu, K_k :

$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

gdzie: $[\text{HA}]$ – stężenie kwasu po ustaleniu się równowagi chemicznej,

$[\text{A}^-]$ – stężenie anionu (reszty kwasowej),

$[\text{H}^+]$ – stężenie jonów wodorowych.

Sporządzenie roztworu buforowego, składającego się ze słabego kwasu HA i jego soli sodowej NaA, umożliwi wyznaczenie stałej dysocjacji K_k .

Sól jest całkowicie zdysocjowana na jony $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$, a słaby kwas jest zdysocjowany w bardzo małym stopniu. Można zatem przyjąć, że stężenie anionów A^- , które znajdują się w roztworze, jest równe stężeniu soli (C_{soli}). Natomiast stężenie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu jest prawie równe początkowemu stężeniu kwasu.

Jony A^- , pochodzące z dysocjacji soli dodatkowo cofają dysocjację słabego kwasu (zgodnie z regułą przekory Le Chateliera i Browna).

Wtedy można zapisać:

$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{sól}]}{[\text{kwas}]}$$

gdzie: $[\text{sól}]$ – stężenie soli (c_{soli}),

$[\text{kwas}]$ – stężenie kwasu (c_{kwasu})

Z rozważań tych wynika, że wartość stałej dysocjacji zależy od stosunku stężenia soli i kwasu oraz stężenia jonów wodorowych w roztworze. Sporządzenie roztworów buforowych w określonych proporcjach soli do kwasu i pomiar ich pH umożliwi obliczenie stałej dysocjacji kwasu.

Po zlogarytmowaniu równania na stałą K_k i pomnożeniu przez „-1” obu stron równania, otrzymujemy:

$$-\log K_k = -\log[\text{H}^+] - \log \frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}}$$

Po podstawieniu zależności $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ i analogicznie: $\text{pK} = -\log K$ otrzymamy:

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

gdzie :

$$X = \log \frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}}$$

W przypadku, gdy stosunek $c_{\text{soli}}/c_{\text{kwasu}} = 1$, to:

$$\log \frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}} = X = 0$$

i $\text{pK} = \text{pH}$

WYKONANIE ĆWICZENIA

Aby wyznaczyć stałą dysocjacji słabego kwasu jednoprotonowego, należy:

- sporządzić bufor o różnych proporcjach $c_{\text{soli}}/c_{\text{kwasu}}$,
- zmierzyć pH tak sporządzonych roztworów,
- sporządzić wykres liniowej zależności $\text{pH} = f(X)$,

- z wykresu odczytać pH przy $X = 0$, wówczas pH roztworu = $\text{p}K$,
- obliczyć stałą dysocjacji kwasu ze wzoru $\text{p}K = -\log K$.

Sporządzić próbki roztworów buforowych z otrzymanych roztworów kwasu i soli, odmierzając starannie do małych kolbek stożkowych przy pomocy dwóch pipet o pojemności 5 cm^3 (oddzielnej dla kwasu i soli) następujące objętości (roztwory bardzo starannie wymieszać).

Tabela 13.3. Przygotowanie roztworów buforowych do wyznaczenia stałej dysocjacji

Nr. próbki	Roztwór soli	Roztwór kwasu	$V_{\text{soli}} / V_{\text{kwasu}}$
1	20 cm^3 (4 pipety)	5 cm^3 (1 pipeta)	$4/1 = 4$
2	20 cm^3 (2 pipety)	10 cm^3 (1 pipeta)	$2/1 = 2$
3	10 cm^3 (1 pipeta)	20 cm^3 (2 pipety)	$\frac{1}{2} = 0,50$
4	5 cm^3 (1 pipeta)	20 cm^3 (4 pipety)	$\frac{1}{4} = 0,25$

• **Zmierzyć pH wszystkich sporządzonych roztworów:**

Wlać niewielką porcję roztworu do naczynka pomiarowego i przez zanurzenie przepłukać w nim elektrodę.

Wylać zużyty roztwór, wlać do naczynka nową porcję i mierzyć pH każdej próbki, tak jak w p. 1.2.

Zanotować pH wszystkich czterech roztworów buforowych o różnej proporcji ilościowej

$$\frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}} = \frac{V_{\text{soli}}}{V_{\text{kwasu}}}$$

(zastanów się dlaczego?)

• **Sporządzić wykres zależności $\text{pH} = f(X)$, gdzie:**

$$X = \log \frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}}$$

Odczytać z wykresu dla $X = 0$ wartość pH, które w tym przypadku równa się $\text{p}K$.

Obliczyć wartość stałej dysocjacji K ze wzoru $\text{p}K = -\log K$.

Porównać z wartościami stałych dysocjacji słabych kwasów w tablicy

Przykład obliczenia:

Oblicz stałą dysocjacji słabego kwasu jednoprotonowego, jeżeli pH sporządzonych roztworów buforowych kwasu i jego soli było następujące:

Tabela 13.4 Dane do obliczenia stałej dysocjacji

Roztwór buforowy	1.	2.	3.	4.
$V_{\text{soli}} : V_{\text{kwasu}}$	4 : 1	2 : 1	1 : 2	1 : 4
pH	2,00	1,55	1,05	0,70

Obliczenia wykonaj metodą: a) rachunkową i b) graficzną.

a) Zgodnie ze wzorem:

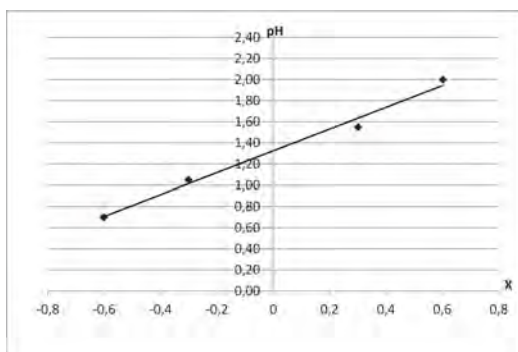
$$\text{pK} = \text{pH} - \log \frac{c_{\text{soli}}}{c_{\text{kwasu}}} = \text{pK} = \text{pH} - X$$

Należy obliczyć X dla wszystkich roztworów:

1. $X_1 = \log 4 = 0,602$, $\text{pK}_1 = 2,00 - 0,602 = 1,398$,
 2. $X_2 = \log 2 = 0,301$, $\text{pK}_2 = 1,55 - 0,301 = 1,249$,
 3. $X_3 = \log 0,5 = -0,301$, $\text{pK}_3 = 1,05 + 0,301 = 1,351$,
 4. $X_4 = \log 0,25 = -0,602$, $\text{pK}_4 = 0,70 + 0,602 = 1,402$,
- $$\text{pK}_{\text{śr}} = 1,35.$$

$$K_{\text{śr}} = 10^{-1,35} = 4,46 \cdot 10^{-2}.$$

b) Sporządzić wykres $\text{pH} = f(X)$, odczytać z wykresu pH przy $X = 0$, wówczas $\text{pH} = \text{pK}$



Rys .13.5. Wykres zależności pH $f(X)$ do określenia stałej dysocjacji kwasu.

Odczytana wartość pH przy $X = 0$ wynosi 1,32, stąd stała dysocjacji

$$K_k = 4,8 \cdot 10^{-2}$$

Na podstawie tablic można wnioskować, że jest to kwas dichlorooctowy CHCl_2COOH .

Wzór sprawozdania:

POMIARY pH ROZTWORÓW METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ ORAZ WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU

Pomiary pH roztworów wodnych metodą potencjometryczną

Nr. pomiaru	Woda wodociągowa			Roztwór badany		
	pH	$[\text{H}^+] - \text{śr.}$	$[\text{OH}^-] - \text{śr.}$	pH	$[\text{H}^+] - \text{śr.}$	$[\text{OH}^-] - \text{śr.}$
Pomiar 1						
Pomiar 2						
Pomiar 3						
Wartość średnia						

Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu

Nr próbki	V soli / V kwasu	pH	$\log \frac{V_{\text{soli}}}{V_{\text{kwasu}}} = X$	pK = pH - X
1.	4 : 1 = 4			
2.	2 : 1 = 2			
3.	1 : 2 = 0,5			
4.	1 : 4 = 0,25			
5. (z wykresu)	1 : 1 = 1		0	pK _{śr} =
				pK z wykresu =
Stała dysocjacji (z wykresu) K _k =				
Wg tablic – kwas				

13.12. MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE

Miareczkowanie konduktometryczne znajduje zastosowanie w przypadku roztworów bardzo rozcieńczonych, mętnych lub zabarwionych, dla których przeprowadzenie analizy innymi metodami jest trudne lub niemożliwe. Metody konduktometryczne oparte są na pomiarze przewodnictwa elektrycznego roztworów elektrolitów, gdzie nośnikami ładunku elektrycznego są jony.

Fakt, że przewodnictwo właściwe jest funkcją stężenia elektrolitu wykorzystywany jest w analizie ilościowej.

W trakcie dowolnego miareczkowania zmienia się skład jonowy roztworu, a ponieważ jony różnią się ruchliwością (Tabela 13.5.) zatem zależność przewodnictwa od ilości dodanego odczynnika miareczkującego posiada charakterystyczny przebieg.

Tabela 13.5. Przewodność molowa jonów λ w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w temperaturze 298K

Kationy		Aniony	
Rodzaj	$\lambda_+ [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	Rodzaj	$\lambda_- [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$
H^+	394,7	OH^-	196,0
NH_4^+	74,8	Cl^-	76,6
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,8
K^+	73,5	NO_3^-	71,4
Ag^+	61,9	HCO_3^-	47,0
Mg^{2+}	106,0	CO_3^{2-}	166,3
Ca^{2+}	122,0	SO_4^{2-}	160,0

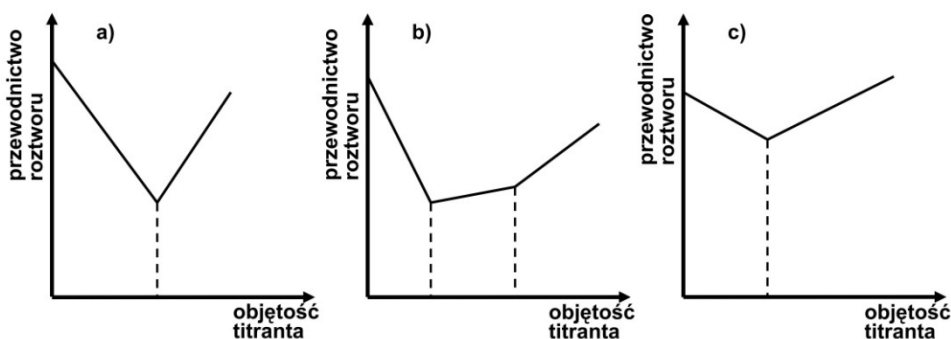


Fot.13. 2. Stanowisko do pomiarów konduktometrycznych

W przypadku a) jest to miareczkowanie alkaometryczne mocnego kwasu (np. HCl) silną zasadą (NaOH). W wyniku reakcji zobojętniania:



powstaje całkowicie zdysocjowana sól (NaCl) i praktycznie niezdisocjowana woda. W **punkcie równoważnikowym (PR)** nie ma już jonów wodorowych o znacznie większej ruchliwości, a tym samym większym przewodnictwie molowym niż dodawane jony sodowe, więc przewodnictwo roztworu osiąga minimum. Powyżej PR nadmiar zasady sodowej powoduje wzrost stężenia jonów wodorotlenowych o też dużej ruchliwości, dlatego przewodnictwo znowu się zwiększa (Rys. 13.6. a).

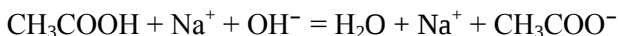


Rys.13.6. Krzywe miareczkowania konduktometrycznego:

a) w alkaometrii: mocny kwas + NaOH, b) w alkaometrii: (mocny kwas + słaby kwas) + NaOH, c) w precypitometrii: NaCl + AgNO₃

W przypadku b) jest to miareczkowanie alkaometryczne mieszaniny kwasów (np. HCl + CH₃COOH) przy pomocy silnej zasady (NaOH). W pierwszej fazie miareczkowania zobojętniania mocnego kwasu, następuje silny spadek przewodnictwa w wyniku wprowadzenia do roztworu mniej ruchliwych jonów Na⁺ w miejsce jonów H⁺ o najwyższej ruchliwości, analogicznie jak w przypadku a).

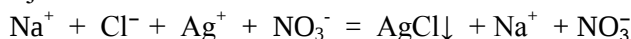
Po wyczerpaniu się kwasu solnego w **PR1**, rozpoczyna się neutralizacja CH₃COOH:



która prowadzi do lekkiego wzrostu przewodnictwa w wyniku zastąpienia słabo zdysocjowanego kwasu octowego całkowicie zdysocjowaną solą CH₃COO⁻Na⁺. Po wyczerpaniu się kwasu octowego w **PR2** obserwuje się bardzo silny wzrost przewodnictwa wynikający z dodania NaOH już nie ulegającego reakcji neutralizacji.

Podobnie można analizować miareczkowanie zasady mocnej i słabej mocnym kwasem.

W przypadku c) - analogiczne rozważania można prowadzić dla miareczkowania strąceniowego. Wprowadzanie do roztworu zdysocjowanej soli Na^+Cl^- azotan srebra małymi porcjami powoduje strącanie trudno rozpuszczalnego osadu wg reakcji:



Powoduje to lekki spadek przewodnictwa roztworu aż do PR, gdzie wszystkie jony chlorkowe zostaną związane przez jony srebrne. Po wyczerpaniu się chlorków dodawany azotan srebra, powoduje wzrost przewodnictwa właściwego roztworu (Rys.13.6.c).

13.13. ZADANIE DOŚWIADCZALNE **– OZNACZANIE ALKALICZNOŚCI WODY ZAROBOWEJ,** **METODĄ KONDUKTOMETRYCZNĄ**

Cel ćwiczenia:

Ćwiczenie to ma za zadanie poznanie sposobu oznaczania zawartości zasad mocnych i słabych w wodzie recyklingowej z produkcji betonu i jej przydatności do zarabiania mieszanki betonowej.

Według obowiązującej normy PN-EN 1008:2004 Woda zarobowa do betonu - Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu, woda do celów zarobowych w przypadku stosowania do betonu tzw. kruszyw reaktywnych maksymalnie może zawierać 1500mg/dcm³ alkaliów w przeliczeniu na Na₂O.

Sprzęt laboratoryjny: konduktometr, biureta, kolby miarowe, zlewki, pipety.

Woda do analizy (analit) znajduje się w pojemnikach .

Odczynnikiem miareczkującym (titrantem) jest 0,1 lub 0,05 M HCl.

Wykonanie oznaczenia

1. Otrzymaną do analizy wodę w ilości 400 cm³ przelać do zlewki o poj. 600 cm³. Przy dużej ilości badanej próbki można pominąć poprawkę na rozcieńczanie, spowodowane dodaniem titranta.
2. Umieścić w zlewce i uruchomić mieszadło magnetyczne w roztworze.
3. Napełnić biuretę titrantem.
4. Umieścić elektrody w badanym roztworze tak by cała powierzchnia elektrod była w nim zanurzona.
5. Zmierzyć początkową wartość przewodnictwa. Następne pomiary przewodnictwa wykonywać w czasie miareczkowania dodając każdorazowo

po 0,5 - 1 cm³ titranta. Pomiary przewodnictwa wykonuje się tak długo, aż otrzyma się kilka punktów po przekroczeniu punktu równoważnikowego.

6. Po zakończeniu ćwiczenia wyłączyć miernik, przemyć elektrody wodą destylowaną. Umyć szkło laboratoryjne, uważając, żeby nie wylać wraz z roztworem mieszadła magnetycznego.

Przedstawienie wyników:

- a) Wyniki pomiaru przedstawić w tabeli:

L.p.	Objętość 0,1 molowego roztworu HCl w cm ³	Przewodnictwo właściwe wody
1.		
2.		
.....		
n.		
Wyniki badań		
V _{HCl} w PR		
Stężenie NaOH [mol/dm ³] = X		
Stężenie Na ₂ O w wodzie [mg/dm ³] X/2 · 62g/dm ³ · 1000		
Ocena przydatności wody		

- b) Wyniki pomiarów należy nanieść na wykresie w układzie $\Gamma = f(V)$.
- c) Wyznaczyć punkt równoważnikowy PR reakcji, odczytać na wykresie objętość V_{HCl} wyznaczoną graficznie w punkcie równoważnikowym.
- d) Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu do analizy, zawierającego zasadę sodową oraz przeliczyć na Na₂O w mg/dm³, wg następujących wzorów:

$$0,1 M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = x M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$\Rightarrow X = 0,1 M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} / V_{\text{NaOH}}$$

Masa molowa Na₂O wynosi 62 g/mol.

13.14. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ MIARECZKOWANIA KONDUKTOMETRYCZNEGO

Celem ćwiczenia.

Ćwiczenie to ma zapoznać z metodą oznaczania chlorków w recyklingowej wodzie zarobowej do betonu. Kryteria oceny wody zarobowej podano w tabeli 13.4.

Sprzęt laboratoryjny: konduktometr, biureta, kolby miarowe, zlewki, pipety.

Wykonanie oznaczenia

Woda do analizy znajduje się w pojemnikach plastikowych, a odczynnikiem miareczkującym jest 0,1 molowy AgNO_3 .

- 1) Otrzymaną do analizy wodę przenieść pipetą 20cm^3 do zlewki 200cm^3 , (całkowita objętość roztworu jest wówczas tak duża, że można zaniedbać poprawkę na rozcieńczenie roztworu).
- 2) Umieścić i uruchomić mieszadło magnetyczne w roztworze.
- 3) Napełnić biuretę titrantem – AgNO_3 .
- 4) Umieścić elektrody w badanym roztworze tak by cała powierzchnia elektrod była w nim zanurzona.
- 5) Zmierzyć początkową wartość przewodnictwa. Następne pomiary przewodnictwa wykonywać w czasie miareczkowania dodając każdorazowo po $0,5 - 1\text{ cm}^3$ titranta. Pomiary przewodnictwa wykonuje się tak długo, aż otrzyma się kilka punktów po przekroczeniu punktu równoważnikowego.
- 6) Po zakończeniu ćwiczenia wyłączyć miernik, przemyć elektrody wodą destylowaną. Umyć szkło laboratoryjne, uważając, żeby nie wylać wraz z roztworem mieszadła magnetycznego.

Przedstawienie wyników:

- a) Wyniki pomiaru przedstawić w poniższej tabeli Wyniki pomiarów należy nanieść na wykresie w układzie $I = f(V)$.
- b) Wyznaczyć punkt równoważnikowy PR reakcji (p. rozdział konduktometria),
- c) Odczytać na wykresie objętość V_{AgNO_3} wyznaczoną graficznie w PR.
- d) Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu do analizy.

$$0,1 M_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = x M_{\text{Cl}} \cdot V_{\text{roztworu}}$$

$$\Rightarrow X = 0,1 M_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{roztworu}}$$

Stężenie Cl^- w $\text{mg/dm}^3 = x [\text{mol/dm}^3] \cdot 35,5 \text{ g/mol} \cdot 1000 \text{ mg/g}$.

Tabela 13.6. Kryteria oceny wody do celów budowlanych związane z obecnością w niej jonów chlorkowych wg PN-EN 1008:2004

Składnik	Przeznaczenie	Maksymalna zawartość w mg/dm^3
chlorki	beton sprężany	500
	beton zawierający elementy metalowe (zbrojony)	1000
	beton nie zawierający elementów metalowych (niezbrojony)	4500

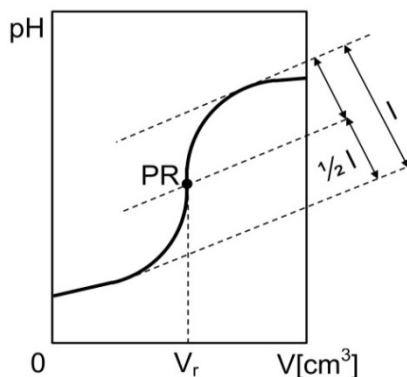
Wzór sprawozdania:

L.p.	Objętość 0.1 M roztworu AgNO_3 [cm^3]	Przewodnictwo właściwe wody
1.		
2.		
.....		
n.		
Wyniki badań		
V_{AgNO_3} w PR		
Stężenie Cl^- [mol/dm^3] = X		
Stężenie Cl^- w wodzie [mg/dm^3] $X \cdot 35,5 \text{ g/dm}^3 \cdot 1000$		
Ocena przydatności wody		

13.15. MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE

Miareczkowanie potencjometryczne polega na mierzeniu za pomocą czułego przyrządu różnicy potencjałów (lub zmiany pH badanego roztworu) między elektrodą wskaźnikową a elektrodą odniesienia w trakcie stopniowego dodawania roztworu miareczkującego. Dopóki stężenie jonów w roztworze zmienia się powoli, zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej są niewielkie. Dopiero w pobliżu punktu równoważnikowego pojawia się gwałtowny skok potencjału. (Patrz rozdział: Analiza miareczkowa).

Obrazem zmian zachodzących w roztworze podczas miareczkowania jest krzywa miareczkowania. Stanowi ona wykres w układzie współrzędnych prostokątnych, na którym na osi odciętych nanosi się objętość roztworu miareczkującego a na osi rzędnych stężenie oznaczanych jonów (np. jonów wodorowych lub pH roztworu). Przykładową krzywą miareczkowania potencjometrycznego przedstawiono na rys. 13.7. Punkt równoważnikowy określa się graficznie w następujący sposób: wykreśla się dwie równoległe styczne do krzywej miareczkowania przed i po punkcie przegięcia i prowadzi się przez środek między nimi trzecią równoległą, której punkt przecięcia z krzywą miareczkowania wyznacza na osi odciętych liczbę cm^3 odpowiadającą punktowi równoważnikowemu (PR) miareczkowania.



Rys. 13.7. Sposób graficznego wyznaczania PR miareczkowania potencjometrycznego

Metody potencjometryczne można stosować we wszystkich typach oznaczeń miareczkowych, nie tylko w alkalimetrii, ale również w miareczkowaniach redoksymetrycznych, strąceniowych i kompleksometrycznych, jeśli możliwe jest dobranie odpowiedniej elektrody wskaźnikowej. Istotną zaletą miareczkowania potencjometrycznego jest możliwość miareczkowania roztworów mętnych i zabarwionych, w których konwencjonalne wskaźniki zawodzą.

13.16. BADANIA POTENCJODYNAMICZNE

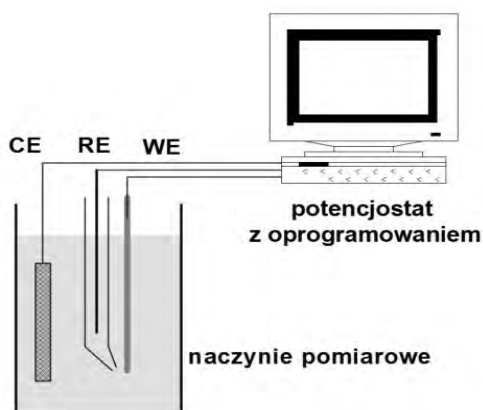
Wygodnym sposobem określania szybkości reakcji elektrochemicznych jest pomiar natężenia prądu tych reakcji. Zgodnie z pierwszym prawem Faradaya ubytek masy metalu jest proporcjonalny do natężenia prądu reakcji, której ten metal ulega.

Aby wyznaczyć szybkość reakcji elektrochemicznych, w tym korozyjnych, metalu w roztworze o określonym pH mierzona jest zależność natężenia prądu reakcji od potencjału metalu. Często zamiast natężenia prądu określa się gęstość prądu reakcji; jest to natężenie prądu podzielone przez pole powierzchni metalu, na którym zachodzi reakcja.

Ta zależność, zwana krzywą polaryzacji, jest rejestrowana przy wymuszonej zmianie potencjału metalu (polaryzacji) w badanym roztworze. Krzywa polaryzacji otrzymana przy zwiększaniu potencjału metalu nazywana jest **krzywą polaryzacji anodowej**.

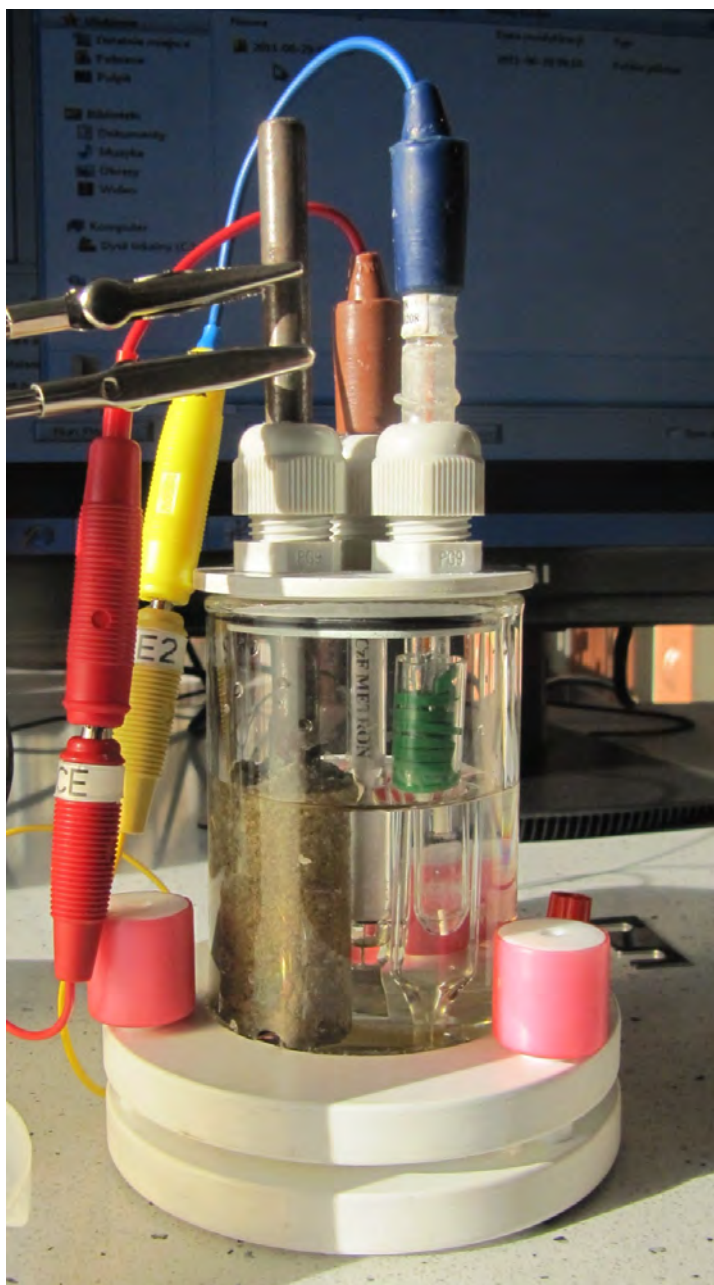
Metoda potencjodynamiczna polega na zarejestrowaniu krzywej polaryzacyjnej, gdzie potencjał elektrody E jest zmienny w czasie zgodnie z zadanym programem, a prąd „ i ” jest rejestrowany w funkcji potencjału.

Pomiary krzywych polaryzacji są wykonywane w układzie pomiarowym przedstawionym na rys. 13.8.



Rys. 13.8. Schemat układu pomiarowego:
CE – przeciwielektroda, RE - elektroda odniesienia, WE - elektroda badana

Analiza przebiegu krzywych polaryzacji anodowej pozwala określić, jakim reakcjom elektrodowym, ulega metal w badanym roztworze w różnych zakresach potencjału.



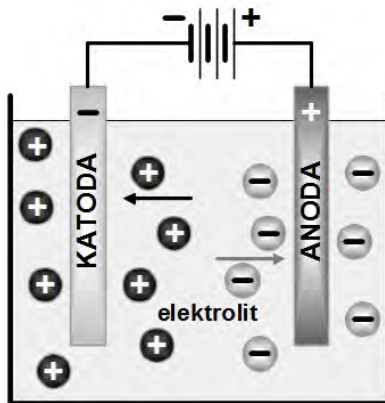
Fot. 13.3 Stanowisko do badań korozji stali zbrojeniowej metodą potencjostatyczną

14. ELEKTROLIZA

– ANALIZA ELEKTROGRAWIMETRYCZNA

Elektroliza to procesy redox wymuszone prądem elektrycznym, przepływającym przez roztwór elektrolitu lub elektrolit stopiony (termoelektroliza).

Procesy elektrolityczne przeprowadza się w elektrolizerach, gdzie w odróżnieniu od ogniwa, elektrody zanurzone są w jednym roztworze elektrolitycznym, a nośnikami ładunków elektrycznych są zarówno jony dodatnie (kationy) jak i ujemne (aniony). W pobliżu elektrod, na granicy faz: przewodnik elektronowy(elektroda) / przewodnik jonowy (roztwór) bieżą reakcje utleniania i redukcji.



Rys. 14.1. Schemat prostego elektrolizera

Katoda(-) jest elektrodą połączoną z ujemnym biegunem źródła prądu. Zachodzi na niej proces redukcji (pobierania elektronów z elektrody przez jony dodatnie znajdujące się w elektrolicie).

Anoda(+) jest elektrodą połączoną z dodatnim biegunem źródła prądu. Zachodzi na niej proces utleniania (dostarczanie elektronów do elektrody).

Produkty reakcji elektrochemicznych, powstające na obydwu elektrodach elektrolizera albo pozostają w roztworze, zmieniając jego skład, albo wydzielają się na ich powierzchni w formie metalu, związku trudno rozpuszczalnego lub gazu. Ilościowe wydzielanie substancji na elektrodach wykorzystane jest w analizie chemicznej, **zwanej elektrograwimetrią**. Zjawiska te, powodują zmiany potencjałów obu elektrod.

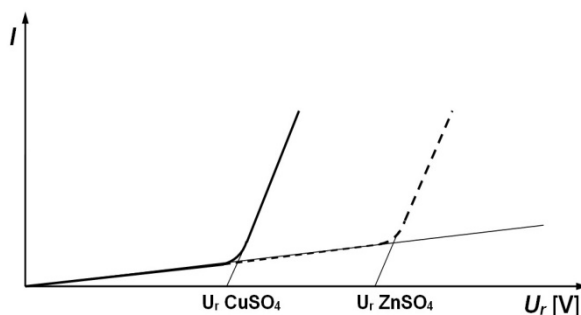
Przyczyną małego przyrostu wartości natężenia prądu na początku procesu elektrolizy w zależności od przyłożonego napięcia jest **polaryzacja elektrochemiczna elektrod** (patrz rozdział „Elektrochemia”).

Wydzielone produkty elektrolizy powodują powstanie na elektrodach siły elektromotorycznej SEM, która jest skierowana przeciwnie niż przyłożone napięcie. Dopiero kiedy przyłożone do elektrod elektrolizera napięcie jest co najmniej równe, a w praktyce nieco większe od siły elektromotorycznej utworzonego na elektrodach elektrolizera ogniwa, obserwujemy proces elektrolizy.

14.1. NAPIĘCIE ROZKŁADOWE

Napięcie rozkładowe jest to najmniejsza wartość napięcia, które należy doprowadzić z zewnętrznego źródła prądu do elektrod elektrolizera, po przekroczeniu której rozpoczyna się zauważalne wydzielanie produktów elektrolizy na elektrodach, co wiąże się z gwałtownym wzrostem natężenia prądu w obwodzie.

Wielkość napięcia rozkładowego (U_r), niezbędnego do przeprowadzenia jonów różnych pierwiastków w obojętne atomy (proces elektrolitycznego wydzielania metali) zależy również od położenia pierwiastka w szeregu napięciowym. Najłatwiej redukują się kationy tych metali, które w szeregu napięciowym metali mają najwyższe potencjały standardowe, a najtrudniej metale o najmniejszych E° . Ta właściwość jest wykorzystywana w technice do elektrolitycznego rozdzielania metali. Jeżeli w elektrolizerze jest roztwór soli różnych metali, np. soli cynku i miedzi, to można tak dobrać napięcie na elektrodach, by na katodzie wydzielala się tylko miedź a cynk pozostawał w roztworze.



Rys. 14.2. Charakterystyka prądowa układu elektrolitycznego. U_r – napięcie rozkładowe.

Na rys.14.2. przedstawiona jest zależność otrzymanego natężenia prądu od przyłożonego napięcia do elektrod w elektrolizerze. Jest to tzw. charakterystyka prądowa elektrolizy. Wartość napięcia rozkładowego U_r można wyznaczyć graficznie przez ekstrapolację krzywej $I = f(U)$ do wartości natężenia prądu elektrolizy do $I = 0$. Jest ono równe napięciu równowagowemu nasyconego ogniwa polaryzacyjnego

Aby metale mogły być rozdzielone metodą elektrolityczną (elektroanaliza) ich potencjały rozkładowe muszą się dostatecznie od siebie różnić (praktycznie nie mniej niż 0,2 V). Jeśli potencjały rozkładowe metali różnią się niewiele od siebie to wydzielają się na katodzie jednocześnie. W praktyce wartość napięcia rozkładowego U_r jest powiększana o tzw. **nadnapięcie**. Na wartość nadnapięcia wpływają:

- materiał elektrody oraz stan jej powierzchni,
- gęstość prądu,
- temperatura.

Różnica pomiędzy napięciem rozkładowym i napięciem równowagowym nasyconego ogniwa polaryzacyjnego jest najniższą wartością **nadnapięcia η** .

$$U_r = SEM + \eta;$$

Nadnapięcie wskutek polaryzacji elektrody ma duże znaczenie w procesach galwanicznych. Zjawisko nadnapięcia w przypadku wodoru jest szczególnie duże i występuje na powierzchni elektrody rtęciowej ale i innych metalach. Pozwala na wydzielanie z roztworów wodnych wielu metali znajdujących się w szeregu napięciowym przed wodorem, np. chromu, cynku lub niklu.

14.2. PRAWA ELEKTROLIZY

Ładunek elektryczny przepływający w ogniwie ma ścisły związek ilościowy z reagującymi na elektrodach substancjami.

Opisują to dwa **prawa Faradaya**, które zostały sformułowane dla procesu elektrolizy; ale dotyczą również pracy ogniwa galwanicznego.

I prawo Faradaya

Masa substancji m ulegającej reakcji elektrodowej jest proporcjonalna do wielkości ładunku elektrycznego Q , jaki przepłynął przez elektrolit:

$$m = k_e \cdot Q = k \cdot \int_{t_1}^{t_2} i \cdot dt \quad (1)$$

gdzie k_e – równoważnik elektrochemiczny, charakterystyczny dla substancji

I – natężenie prądu (zmienne w czasie t_1 do t_2) (A)

t – czas (s).

Jeżeli natężenie prądu w czasie elektrolizy jest stałe, to wówczas:

$$m = k \cdot i \cdot t$$

II prawo Faradaya

Przepływ ładunku Q o wartości 1C (kulomba) powoduje wydzielenie masy substancji proporcjonalnej do jej masy molowej podzielonej przez liczbę elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej: $m = k_c \cdot 1C$

Wartość liczbowa równoważnika elektrochemicznego k_c jest równa masie substancji wytwarzanej w wyniku reakcji elektrodowej podczas przepływu ładunku elektrycznego jednego kulomba i wyraża się równaniem:

$$k_c = \frac{M}{z \cdot F} \quad (2)$$

czyli jest to stosunek masy molowej substancji ulegającej reakcji elektrodowej M do iloczynu stałej Faradaya F i liczby elektronów „ z ”, biorących udział w reakcji redukcji lub utleniania jednej cząsteczki, jonu lub atomu tej substancji na elektrodzie.

$$F = 96500 \text{ [C/mol} = \text{A} \cdot \text{s / mol]} = 26,8 \text{ kAh}$$

1 Faraday – ładunek jednego mola elektronów

Jeżeli produkt elektrolizy jest gazem to po przekształcenia wzorów (1) i (2) oraz uwzględnieniu objętości molowej gazów w warunkach normalnych – $v_0 = 22,4 \text{ dm}^3$, można obliczyć objętość v wydzielonego na elektrodzie gazu z zależności:

$$v = \frac{v_0}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (3)$$

Konsekwencją II prawa Faradaya jest stwierdzenie, że: masy różnych substancji ulegających reakcjom elektrodowym podczas przepływu takiego samego ładunku elektrycznego są proporcjonalne do mas tych substancji odpowiadających molowi elektronów, biorących udział w reakcji elektrodowej.

$$m_1 : m_2 = \frac{M_1}{z_1} : \frac{M_2}{z_2} \quad (4)$$

14.3. ZASTOSOWANIA ELEKTROLIZY

Katodowe i anodowe procesy elektrolityczne znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle. Procesy katodowe wykorzystuje się głównie do:

- nakładania powłok galwanicznych,
- produkcji wielu metali z ich rud i innych związków, np. aluminium, litu, potasu, sodu, miedzi, niklu, kobaltu, cynku, manganu, itp.
- otrzymywania gazowego wodoru,
- otrzymywania szeregu związków organicznych i nieorganicznych na drodze redukcji w przestrzeni katodowej.

Procesy anodowe na szeroką skalę stosuje się do:

- otrzymywania tlenu, chloru i fluoru,
- elektrochemicznego odtłuszczania, trawienia i formowania metali,
- obróbki anodowo-mechanicznej,

- otrzymywania wielu związków chemicznych na drodze utleniania (np. manganianu(VII) potasu, chloranu lub podchlorynu sodowego, używanych jako mocne środki wybielające czy też utleniające).

Obydwa te procesy są jednocześnie wykorzystywane przy:

- oczyszczaniu metali (np. elektorafinacji miedzi),
- nakładaniu powłok galwanicznych przy użyciu roztopionej anody,
- ładowaniu akumulatorów (ogniw wtórnych).

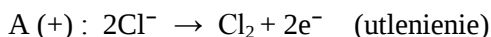
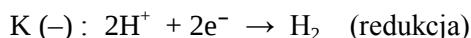
14.4. OBLICZENIA ELEKTROLIZY - PRZYKŁADY

Przykład 1.

Jakie napięcie należy przyłożyć do elektrolizera aby przebiegła elektroliza kwasu solnego na platynowych elektrodach?

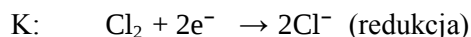
Rozwiązanie:

Rozważmy jakie procesy będą przebiegać na katodzie i anodzie .



zachodzi proces rozkładu kwasu solnego na wodór i chlor.

Gdyby zbudować ogniwo chlorowodorowe: $Pt, H_2 | H^+ || Cl^- | Cl_2, Pt$
to w tym ogniwie zachodziłyby procesy:



z wodoru i chloru powstawałby HCl. Przebiegałyby więc procesy odwrotne do procesów zachodzących podczas elektrolizy, a SEM takiego ogniwa byłaby równa 1,36V

$$SEM = |-1,36 - 0|.$$

Aby przeprowadzić elektrolizę kwasu solnego (i każdego innego elektrolitu), musi do elektrod zostać przyłożone minimalne napięcie U_r , przy którym taka elektroliza będzie zachodziła. Napięcie to (U_r) nazywamy napięciem rozkładowym i wynosi ono dla kwasu solnego $U_r = 1,31V$.

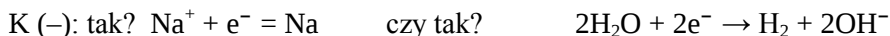
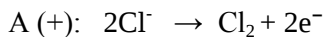
Tabela 14.1. Napięcie rozkładowe wybranych kwasów i zasad

Związek	HCl	HBr	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃ ·H ₂ O	NaOH
Napięcie rozkładowe U_r (V)	1,31	0,94	1,69	1,67	1,74	1,69

Przykład 2.

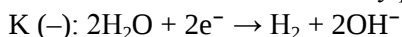
Jak przebiega elektroliza roztworu NaCl?

Rozwiązanie:



Rozwiązanie:

Gdyby na katodzie zachodził proces redukcji Na^+ , wówczas U_r powinno wynosić około 4V. Tymczasem jest ono równe około 2V. (Patrz tablica IX). Zatem na katodzie musi zachodzić inny proces - proces redukcji wody:



Przykład 3.

Jak przebiega elektroliza roztworu CuSO_4 na elektrodach miedzianych?

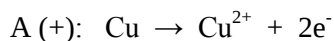
Rozwiązanie:

W przykładzie 1 i 2 elektroliza przebiegała na elektrodach tzw. "obojętnych", np. platynowych (lub grafitowych). W omawianym obecnie przykładzie, elektroda miedziana jest zanurzona w wodnym roztworze swoich jonów. Na anodzie zawsze zachodzi proces utlenienia.

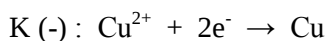
Tabela 14.2. Wartości potencjałów elektrody wodorowej i tlenowej w roztworach wodnych

Stężenie jonów wodorowych [H ⁺] mol/dcm ³	Potencjał elektrody tlenowej $\Pi (\text{O}_2/2\text{OH}^-)$ [V]	Potencjał elektrody wodorowej $\Pi (\text{H}_2/2\text{H}^+)$ [V]
1,0	1,229	0,00
10^{-7}	0,815	-0,402
10^{-14}	0,401	-0,815

Potencjał wydzielania tlenu z wody w roztworze obojętnym jest równy 0,815 V, a potencjał miedzi 0,34 V. Bardziej prawdopodobny jest więc proces rozpuszczania elektrody miedziovej niż proces wydzielania tlenu:



Na katodzie natomiast:



Opisany proces znajduje zastosowanie w elektrorafinacji (oczyszczaniu) miedzi.

Opierając się na podanych w tablicach U_r i Π^0 można określić pewne bardzo uproszczone reguły przewidywania kolejności rozładowywania się kationów i anionów na elektrodach podczas elektrolizy:

Tabela 14.3. Kolejność wydzielania się jonów podczas elektrolizy.

Kationy (elektroda platynowa)	Aniony
kationy metali o $\Pi^0 > 0$	aniony kwasów beztlenowych
kationy wodorowe	anion OH^-
woda (z wydzielaniem wodoru)	woda (z wydzielaniem tlenu)

Przykład 4.

Oblicz napięcie rozkładowe 0,2 M roztworu jodku kobaltowego, jeśli produktami elektrolizy są kobalt i jod.

Rozwiązanie:

Obliczamy równowagowe napięcie ogniwa zbudowanego z elektrody kobaltowej zanurzonej do 0,2 roztworu CoJ_2 i elektrody jodowej zanurzonej do tego samego roztworu.

$$\Pi_{\text{Co}} = -0,28 + \frac{0,059}{2} \lg 0,2 = -0,28 + 0,029 \cdot (-0,7) = -0,300 \text{ V}$$

$$\Pi_{\text{J}} = +0,62 - 0,059 \cdot \lg 0,4 = 0,62 - 0,059 \cdot (-0,4) = +0,644 \text{ V}$$

$$\text{SEM} = |-0,300 \text{ V} - 0,644 \text{ V}| = 0,944 \text{ V}$$

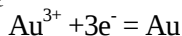
Napięcie rozkładowe $U_r > 0,944 \text{ V}$ (w praktyce większe od 1,13 V).

Przykład 5.

Ile gramów złota wydzieli się na katodzie, jeśli przez roztwór AuCl_3 przepływie prąd o natężeniu 0,4 A w czasie 2,5 h?

Rozwiązanie:

Zapisujemy reakcję elektrodową



wstawiamy do wzoru

$$m_{\text{Au}} = \frac{197}{3 \cdot 26,8} \cdot 0,4 \cdot 2,5 = 2,45 \text{ g}$$

Przykład 6.

Jaką objętość w warunkach normalnych zajmie tlen otrzymany podczas elektrolizy wody, jeśli przez elektrolit przepływie ładunek elektryczny 5790 C?

Rozwiązanie

Reakcja elektrodowa: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Wstawiamy do wzoru

$$V_{\text{O}_2} = \frac{22,4}{4 \cdot 96500} \cdot 5790 = 0,336 \text{ dm}^3 = 336 \text{ cm}^3$$

Zadanie dla samodzielnego rozwiązania:

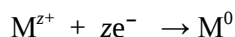
Jak przebiega elektroliza: a) Na_2SO_4 , b) NaOH ?
Napisz reakcje elektrodowe i oblicz napięcie rozkładowe.

14.5. POWŁOKI GALWANICZNE (ELEKTROLITYCZNE)

Przebieg procesów redoks w elektrolizerze zależy od materiału elektrod i rodzaju elektrolitu. Zrozumienie tych procesów wymaga opanowania wiedzy zawartej w rozdziale Elektrochemia – metody elektroanalityczne.

Powłoki elektrolityczne nakłada się w procesach elektrolizy na podłoże przewodzące prąd elektryczny. Odpowiednio oczyszczone, odtłuszczone i pozbawione warstwy tlenków wyroby metalowe przeznaczone do nakładania powłok zanurzane są w roztworze elektrolitu zawierającego jony metalu powłokowego. W czasie przepływu prądu stałego przez elektrolit kationy metalu przemieszczają się w kierunku pokrywanego podłoża (katody) i wydzielają na nim tworząc powłokę, rys.14.1.

Na katodzie osadzanie metalu zachodzi zgodnie z równaniem:



Jednocześnie anoda, która zwykle jest z tego samego metalu, co wytwarzana powłoka, rozpuszcza się według równania:



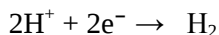
Powstające jony metalu zasilają elektrolit, co pozwala utrzymywać ich określone stężenie podczas elektrolizy. Przemieszczanie się jonów podczas elektrolizy jest skutkiem nie tylko przepływu prądu, ale także dyfuzji i konwekcji.

Proces elektrolizy można prowadzić zarówno w roztworach elektrolitów zawierających proste jony osadzanych metali, jak i w roztworach zawierających związki kompleksowe (zespolone), przy czym wydzielanie powłok z kąpieli

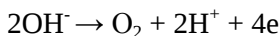
jonów kompleksowych zachodzi przy znacznie obniżonych potencjałach katod. Podczas elektrolizy możliwe jest jednocześnie wydzielanie na katodzie dwóch lub więcej metali, które tworzą powłoki stopowe, np. przez jednocześnie osadzanie miedzi i cynku wytwarza się powłokę mosiężną.

Na elektrodach poza procesami podstawowymi wydzielania i rozpuszczania metalu mogą zachodzić niepożądane procesy uboczne, np. rozkład jonów, pochodzących z dysocjacji wody ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$):

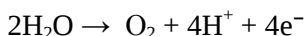
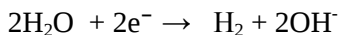
- na katodzie redukcja H^+ i wydzielanie gazowego wodoru:



- na anodzie utlenianie OH^- i wydzielanie tlenu:



Te same reakcje w zapisie w wersji cząsteczkowej, odpowiednio:



Powoduje to nie tylko zużycie części prądu i zmniejszenie wydajności procesu, ale inne szkodliwe skutki, jak np. kruchość wodorową pokrywanego metalu.

W elektrolicie, który jest zazwyczaj roztworem wodnym, każdy kation metalu otoczony jest określoną liczbą cząsteczek (dipoli) wody. W pobliżu katody w tzw. warstwie dyfuzyjnej elektrolitu rozmieszczenie cząsteczek wody wokół kationów ulega deformacji. Przy samej powierzchni metalu istnieje warstwa podwójna, gdzie jony metalu uwalniają się od otaczających je cząsteczek wody, a następnie adsorbują się na katodzie i zobojętniają swe ładunki elektronami pobieranymi z katody. Powstające atomy metalu dyfundują po powierzchni katody do miejsca pozwalającego na wbudowanie ich do sieci krystalicznej. Miejscem wbudowywania się atomów są obszary, które wymagają najmniejszego wkładu energii tworzenia i rozrostu zarodków krystalizacji. Nagromadzone zaadsorbowane jony mogą utworzyć trwałe zarodki krystalizacji, po osiągnięciu określonej wielkości. Wielkość kryształów osadzanego metalu, ich orientacja i kształt wpływają na niektóre właściwości powłok.

Jeżeli pożądanej reakcji osadzania metalu na katodzie towarzyszą procesy uboczne, np. wydzielanie wodoru, to występują pozorne odstępstwa od prawa Faradaya, ponieważ część ładunku zostaje zużyta w reakcji ubocznej, obniżając efekt reakcji pożądanej. Dlatego w zagadnieniach elektrolizy technicznej stosowane jest pojęcie wydajności prądowej, jako stosunek ilości substancji wydzielanej do jej ilości obliczonej z prawa Faradaya.

14.5.1. Rodzaje powłok i stawiane im wymagania

Metodą galwaniczną można osadzać większość metali zarówno szlachetnych, np. Au, Ag, Cu, ale też Zn, Sn, Ni, Cd, Fe w stanie czystym lub w postaci stopów galwanicznych, np. Cu–Zn. W zależności od przeznaczenia wyróżnia się powłoki:

- ochronne, zabezpieczające metal przed korozją,
- dekoracyjne lub ochronno-dekoracyjne, poprawiające wygląd przedmiotu, bądź jednocześnie chroniące przed korozją, np. Ni na stali, czy wielowarstwowe Cu–Ni–Cr też na stali,
- techniczne, wytwarzane w celu nadania powierzchni metalu określonych właściwości fizycznych lub technologicznych; zwiększonej odporności na ścieranie, zmniejszonego współczynnika tarcia, podwyższonego przewodnictwa elektrycznego, poprawy zdolności łączenia przez lutowanie, zwiększenie stopnia odbicia światła i połysku powierzchni, bądź zmiany wymiarów pokrywanych części, regeneracji zużytych części, zabezpieczenia określonych powierzchni w czasie wykonywania procesów obróbki powierzchniowej.

Tabela 14.4. Ważniejsze zastosowanie powłok galwanicznych

Cel pokrycia	Metal powłoki
ochrona przed korozją	Zn, Cd, Pb, Sn
ochrona przed korozją i dekoracyjność	Ni, Au, Ag, Cr
uodpornienie na ścieranie	Cr, Fe
zwiększenie wymiarów (regeneracja maszyn)	Cu, Fe, Cr, Ni
zwiększenie współczynnika odbicia światła	Ag, Cr, Rh
ochrona przed nawęglaniem	Cu
ochrona przed naazotowaniem	Sn

14.5.2. Czynniki wpływające na budowę powłoki galwanicznej

Głównymi czynnikami wpływającymi na wygląd powłoki są:

- gęstość prądu katodowego,
- stężenie i intensywność mieszania elektrolitu,
- temperatura,
- rodzaj elektrolitu,
- obecność substancji powierzchniowo czynnych,
- właściwości metalu, na którym osadza się powłokę.

Gęstość prądu

Jest to stosunek natężenia prądu, do całkowitej powierzchni katody A/dm^2 . Przy małych gęstościach prądu wyładowanie jonów na katodzie następuje powoli i szybkość wzrostu powstałych już zarodków przekracza szybkość powstawania nowych zarodków. Warunki te sprzyjają powstawaniu powłok grubokrystalicznych. W miarę wzrostu gęstości prądu zwiększa się również szybkość powstawania zarodków i powłoka staje się dzięki temu bardziej drobnoziarnista. Przy bardzo dużych gęstościach prądu stężenie rozładowujących się jonów w pobliżu katody bardzo maleje, wskutek czego kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku warstw roztworu o większym stężeniu osadzanych jonów. Na powłoce powstają w takim przypadku narosty (dendryty). Przy dalszym zwiększaniu gęstości prądu może dojść do wydzielania wodoru, wskutek czego powłoki mogą być porowate i gąbczaste.

Stężenie elektrolitu

Elektrolity stosowane do galwanicznej obróbki powierzchni, czyli kąpiele galwaniczne mogą być roztworami prostych soli wydzielanych metali, bądź roztworami ich związków kompleksowych. Zwiększając stężenie jonów powłokotwórczych albo mieszając elektrolit można stosować większe gęstości prądu bez obawy tworzenia struktury grubokrystalicznej lub wydzielania wodoru.

Temperatura

W temperaturach niezbyt wysokich jakość powłok jest lepsza niż wytworzonych w wyższych temperaturach.

Mieszanie kąpeli

Mieszanie wpływa na obniżenie grubości warstwy dyfuzyjnej, a więc umożliwia podwyższenie gęstości prądu i w rezultacie wzrost szybkości osadzania metalu.

Substancje powierzchniowo czynne

Dodatek do elektrolitu bardzo małych ilości substancji powierzchniowo czynnych lub koloidalnych powoduje powstawanie powłok drobnokrystalicznych.

Elektrolit

Rodzaj elektrolitu wywiera istotny wpływ na budowę powłoki – drobno lub grubokrystaliczną.

Jakość powłok galwanicznych jest ściśle związana z właściwościami kąpeli galwanicznych określanymi przez poniższe cechy.

- **Wgłębność**, to tendencja do osadzania powłoki o jednakowej grubości na całej powierzchni pokrywanego wyrobu. Wgłębność kąpieli można poprawić zwiększając jej przewodność np. przez podwyższenie stężenia soli przewodzących.
- **Zdolnością krycia**, definiowaną jako minimalna gęstość prądu, przy której rozpoczyna się osadzanie powłoki galwanicznej.
- **Zdolność mikrowygładzania** - właściwość nowoczesnych kąpiei galwanicznych do osadzania powłok błyszczących. Umożliwia uzyskiwanie powłok o gładkości wyższej niż gładkość pokrywanego podłoża.

Do ważniejszych wymagań stawianych powłokom galwanicznym należą:

- dobra przyczepność (wysoka adhezja) powłoki do podłoża,
- szczelność, czyli jak najmniejsza porowatość, co ma szczególne znaczenie dla powłok katodowych,
- drobnokrystaliczna struktura,
- odpowiednia, minimalna grubość dla danych warunków użytkowania,
- wygląd zewnętrzny; barwa, gładkość.

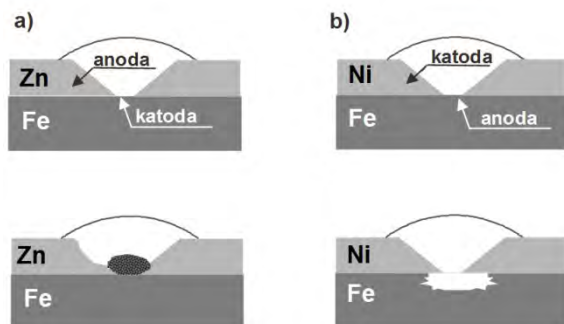
Technologia nakładania powłok galwanicznych obejmuje:

- przygotowanie powierzchni podłoża,
- elektrolityczne nakładanie powłoki,
- obróbkę wykańczającą.

Powłoki galwaniczne wymagają bardzo starannego przygotowania powierzchni metalu podłoża do elektrolizy, tj.: oczyszczenia mechanicznego, odtłuszczenia, trawienia oraz dotrawiania, przeprowadzonego bezpośrednio przed nałożeniem powłoki w celu usunięcia warstwy tlenków. Pomiędzy kolejnymi operacjami przygotowania przedmiotu należy stosować płukanie, aby uniknąć przenoszenia składników poszczególnych kąpiei.

Mechanizm działania ochronnego powłok galwanicznych jest związany z rodzajem metalu podłoża i powłoki. Wyróżnia się powłoki anodowe i katodowe.

Powłoki anodowe w określonych środowiskach korozyjnych mają niższy potencjał elektrochemiczny od potencjału chronionego podłoża – są w mikroo-gniwie korozyjnym roztwarzaną anodą. W przypadku uszkodzenia powłoki lub występowania w niej defektów strukturalnych, korozji ulega powłoka, tak jak np. Zn lub Cd na stali (rys.14.3.a).



Rys.14.3. Mikroogniwa korozyjne - korozja powłok
a) anodowych (protektorowych), b) katodowych (szlachetnych)

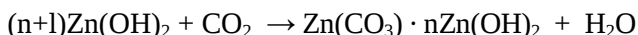
Powłoki katodowe w określonych środowiskach korozyjnych wykazują wyższy potencjał elektrochemiczny (bardziej dodatni) od potencjału chronionego podłoża. Defekty powłoki, jak pęknięcia, odpryski, pory, odsłonięcie podłoża wzbudza ogniwo galwaniczne (mikroogniwo korozyjne), w którym anodą jest podłoże, ulegające korozji pod powłoką, a powłoka chroniona katodą (rys. 14.3.b). Powłoki katodowe chronią więc podłoże wyłącznie przez mechaniczne odizolowanie od środowiska korozyjnego. Dlatego powłokom katodowym stawiane są wysokie wymagania, szczególnie w odniesieniu do ich grubości i porowatości. Cienkie i porowate powłoki katodowe nie spełniają swojego zadania i zwykle powodują o wiele silniejszą korozję metalu z powłoką ochronną niż w przypadku braku zabezpieczenia.

14.6. POWŁOKI CYNKOWE

Cynk jest metalem miękkim, dość dobrze kowalnym, o barwie srebrzystej z błękitnym odcieniem; ma strukturę krystalograficzną o najgłębszym upakowaniu. Potencjał standardowy elektrody cynkowej wynosi $E^\circ = -0,762 \text{ V}$, świadczy, że jest metalem nieszlachetnym, podatnym na utlenianie, również tlenem atmosferycznym. Produktem utlenienia jest tlenek cynku ZnO . W suchym powietrzu w temperaturze 20°C podczas tygodniowej ekspozycji może powstać szczelna powłoka tlenkowa o grubości ok. $150 \mu\text{m}$ ($0,15\text{mm}$).

W środowisku wilgotnym tlenek cynku przekształca się w postać luźnych, słabo przyczepnych warstewek tzw. **białej rdzy** – która jest mieszaniną tlenku i wodorotlenku cynku.

Jeżeli w powietrzu jest znaczne stężenie dwutlenku węgla, wówczas niestabilny wodorotlenek cynku tworzy trudno rozpuszczalne w wodzie, związki węglanu cynku, wg reakcji:



Powstały zasadowy węglan cynku tworzy szczelne i dobrze przyczepne do powierzchni cynkowych warstewki ochronne. Zjawisko tworzenia się warstw ochronnych nosi nazwę **pasywacji**. Spasywowana powierzchnia cynku przybiera szarą barwę i jest matowa. W warunkach dużej wilgotności i przy jednoczesnym niedoborze dwutlenku węgla pasywacja cynku nie zachodzi.

14.6.1. Korozja cynku

Podatność cynku na korozję w środowisku wodnym jest uzależniona od odzynu roztworu.

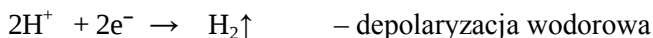
W roztworach kwaśnych zachodzi reakcja anodowa, roztrawiania cynku:



Odbiorcą elektronów może być tlen, który w procesie katodowym (redukcji), intensyfikuje procesy korozji cynku:

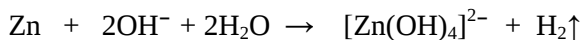


lub jony wodorowe, które mogą redukować się do gazowego wodoru, wg reakcji:



Największą odporność na korozję posiada cynk w środowisku o pH od 6,0 do 12,5.

Gdy $\text{pH} > 12,5$ cynk intensywnie koroduje, podobnie jak w środowisku silnie kwaśnym, ale z wytworzeniem łatwo rozpuszczalnych cynkanów:



Korozja powłok cynkowych w środowisku wodnym zachodzi wolniej w wodach o większej twardości węglanowej i zwiększa się znacznie w obecności siarczanów i chlorków.

W napowietrzonej wodzie korozja cynku przebiega szczególnie intensywnie w temp. 65 – 75°C. Przy dalszym wzroście temperatury szybkość korozji maleje wskutek ograniczonej rozpuszczalności tlenu. W wodzie zawierającej węglany, azotany i rozpuszczony tlen w temperaturze ok. 60°C potencjał cynku może wzrastać i przewyższyć potencjał żelaza. Zjawisko to zwane odwróceniem biegunowości powoduje, że na stali tworzą się obszary anodowe a na cynku katodowe. Powoduje to miejscową korozję stali określaną jako korozja wżerowa. Ten typ korozji występuje często w ocynkowanych rurach stalowych do przesyłania gorącej wody gospodarczej.

14.6.2. Właściwości ochronne powłok cynkowych

Powłoki cynkowe dzięki pasywacji wykazują znaczną odporność korozyjną na działanie warunków atmosferycznych. Odporność ta maleje ze wzrostem zawartości w atmosferze zanieczyszczeń pyłowych i gazowych, np. tlenków

siarki i azotu. Antykorozyjne właściwości powłok cynkowych polegają na tym, że cynk może tworzyć niezwykle odporne i trudno rozpuszczalne powłoki kryjące. Tworzą się one podczas kontaktu z powietrzem i wodą. Składają się głównie z zasadowego węglanu cynku i to one są odpowiedzialne za właściwą ochronę przed korozją. Wprawdzie z biegiem lat są w niewielkich ilościach znoszone przez wiatr i wpływy atmosferyczne, jednak z uwagi na znajdujący się pod nimi cynk, powstają na nowo.

Cynk od dawna wykorzystywany był do pokryć dachowych w postaci blachy ocynkowanej. Również warstwy cynkowe o odpowiednio dobranej grubości służą do antykorozyjnego zabezpieczania różnych wyrobów stalowych i żeliwnych.

W przypadku mechanicznego uszkodzenia powłoki cynkowej nie traci ona swojego działania ochronnego (rys. 14.3.a). Gdy nieciągłość w powłoce cynkowej sięga stalowego podłoża w obecności elektrolitu (skondensowana i zanieczyszczona para wodna) - powstają mikroogniwa galwaniczne, gdzie anodą jest aktywny cynk a katodą mniej aktywne żelazo $E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$ (główny składnik stali). Na stali w sąsiedztwie cynku zachodzą reakcje depolaryzacji katodowej. Stal staje się katodą i jest obszarem chronionym. Cynk w ogniwie jest anodą i ulega roztwarzaniu (niszczeniu).

Powłoki cynkowe osadzone na żeliwie i stali mają charakter powłok anodowych, co oznacza, że chronią one podłoże wskutek anodowego rozpuszczania się w ogniwie korozyjnym: $\text{Zn} | \text{roztwór wodny} | \text{Fe}$. Dodatkową ochronę stanowi szczelna warstwa produktów korozji oraz ewentualnie dodatkowe warstewki chromianowe wytworzone podczas dodatkowych procesów.

Powłoki cynkowe w porównaniu z powłokami innych metali wykazują najlepsze cechy ochronne na żelazie i stali, pod względem zarówno grubości jak i kosztu osadzania. Wartość ochronna jest proporcjonalna do grubości. Błyszczące powłoki cynkowe z pasywacją błękitną mogą w niektórych zastosowaniach zastępować powłoki dekoracyjne Cu–Ni–Cr. Jakość powłok cynkowych, zwłaszcza ich odporność korozyjną można podwyższyć przez dodatkowy rodzaj obróbki powierzchni. Np. wytworzenie na ich powierzchni warstwy związków nieorganicznych (np. chromianowe, fosforanowe). Warstwy te o barwie żółtej lub oliwkowej poprawiają estetykę powłoki ale przede wszystkim mogą nawet dwukrotnie zwiększyć odporność powłoki cynkowej na korozję.

Do najczęściej nakładanych powłok należą powłoki cynkowe, miedziane, kadmowe, oraz wielowarstwowe powłoki miedź–nikiel i miedź–nikiel–chrom. Powłoki cynkowe i kadmowe nakładane są na przedmioty stalowe głównie w celu ochrony przed korozją, natomiast wymienione powłoki dwu i trójwarstwowe mają charakter zarówno ochronny jak i dekoracyjny

14.6.3. Sposoby nakładania powłok cynkowych

Powłoki cynkowe na stali lub żeliwie nakłada się zwykle metodami termicznymi lub elektrolitycznymi.

Metody termiczne tzw. cynkowanie ogniowe

Cynkowanie ogniowe to metoda zanurzeniowa. Oznacza to, że zarówno przygotowanie powierzchni, jak też powlekanie cynkiem odbywa się poprzez zanurzenie elementów konstrukcji w wannach, które zawierają kąpiele o odpowiednim składzie chemicznym. Taka technologia zapewnia możliwość dotarcia do każdej szczeliny, oczyszczenia jej i zabezpieczenia przed korozją. Kończącym etapem procesu cynkowania jest nałożenie powłoki cynkowej na czyste elementy stalowe, które zanurza się w roztopionym cynku. Temperatura robocza kąpeli cynkowej wynosi ok. 450°C. Następuje wtedy szybka reakcja między żelazem i cynkiem, która prowadzi do powstania na powierzchni stali powłoki cynkowej. Jej budowa i właściwości zależą od składu chemicznego podłoża stalowego, a także od jego grubości i strukturze. Przy spełnieniu określonych warunków dotyczących gatunku stali, szczególnie od zawartości krzemu i fosforu, a także przy odpowiednim ułożeniu elementów przeznaczonych do cynkowania, otrzymuje się powłoki antykorozyjne wytrzymałe na uszkodzenia mechaniczne, ścieranie, erozję, udary, wolne od porów, wykazujące doskonałą przyczepność do podłoża.

Technologia cynkowania ogniowego wykorzystuje zjawisko dyfuzji, które polega na "wnikaniu" atomów cynku w zewnętrzną warstwę stali podczas "kąpeli" w roztopionym cynku. W ten sposób na powierzchni elementu stalowego tworzy się stop żelazo-cynk. Powłoka cynkowa otrzymywana w procesie cynkowania ogniowego ma strukturę warstwową. Składa się z faz stopowych, żelazowo-cynkowych oraz zewnętrznej warstwy czystego cynku. Obecność warstw stopowych sprawia, że powłoka cynkowa jest nierozdzielnie związana ze stalowym podłożem. Jest to bardzo ważna cecha, jeśli uwzględni się fakt, że elementy stalowe są narażone na znaczne obciążenia powierzchni podczas transportu, montażu i dalszego użytkowania, których nie wytrzymują powłoki związane z podłożem jedynie przez fizyczny efekt adhezji.

W procesie cynkowania ogniowego otrzymuje się powłoki o grubości średnio od 70 do 150 mikrometrów. Ta grubość wystarcza, aby chronić stal przed korozją przez całe dziesięciolecie. Średnia trwałość powłoki cynkowej wynosi 30–50 lat. Minimalne grubości powłok zalecane zależnie od grubości materiału, z którego wykonane są cynkowane elementy określa norma PN-EN ISO 1461.

Ogniowe powłoki cynkowe często poddaje się jeszcze obróbce chemicznej, np. chromianowaniu oraz fosforanowaniu.

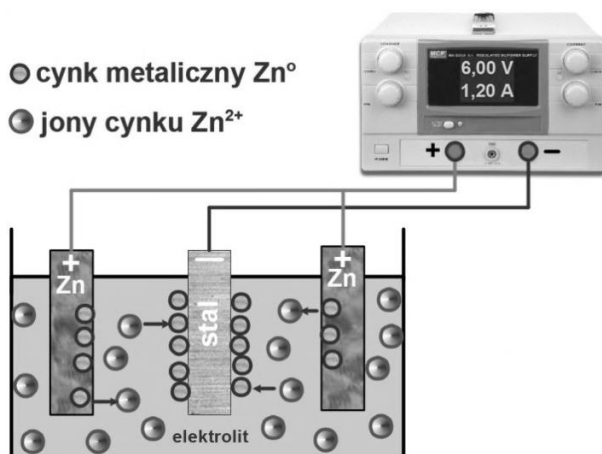
Metoda cynkowania ogniowego ma pewne ograniczenia – nie może być stosowana do drobnych elementów oraz tam gdzie wymagana jest duża dokładność geometrii cynkowanych elementów np. elementy posiadające gwint (np. śruby).

Również w przypadku dużych konstrukcji, takich jak: suwnice, dźwigi, mosty, słupy itp., ich cynkowanie zanurzeniowe w całości jest niemożliwe ze względów technologicznych.

Konstrukcje stalowe mogą być pokrywane cynkiem również metodą metalizacji natryskowej. W metodzie tej stopiony cynk napływa się na metalizowaną powierzchnię. Powłoki otrzymane tą metodą są dobrze przyczepne ale porowate.

Elektrolityczne powłoki cynkowe

Metodami elektrolitycznymi nakłada się cynk w elektrolizerach, redukując jego jony z roztworu elektrolitu (rys.14.4.). W ten sposób można otrzymywać zwarte powłoki o kontrolowanej grubości. Przyczepność powłok zależy od utworzenia wiązań metalicznych pomiędzy atomami cynku a metalem zabezpieczanym. Dlatego bardzo ważne jest staranne oczyszczenie i przygotowanie podłoża.



Rys. 14.4. Schemat elektrolizera do nakładania powłok cynkowych;
+ (anoda) – metal powłokowy (cynk), — (katoda) – pokrywany przedmiot (stal)

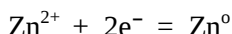
Do najważniejszych korzyści wynikających ze stosowania metody elektrolitycznego nakładania metalu, w porównaniu z innymi metodami należą:

- duża równomierność otrzymywanych powłok,
- możliwość regulowania grubości powłok w szerokim zakresie,
- duża czystość nakładanych powłok,
- małe straty osadzanego metalu,
- możliwość automatyzacji procesu.

Procesy podczas elektrolitycznego cynkowania

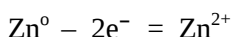
Katoda (-)

Katodę stanowi płytka stalowa, podłączona do ujemnego bieguna źródła prądu. Jony metalu z elektrolitu **ulegają redukcji** – przyjmowanie elektronów z elektrody ujemnej wg reakcji:



Anoda (+)

Anodą jest płytka cynkowa, podłączona do dodatniego bieguna źródła prądu. W procesie anodowym następuje **utlenianie cynku metalicznego**, czyli roztrzawanie cynkowej anody wg reakcji:



W prawidłowo prowadzonym procesie cynk wydziela się na stali w postaci litej, równomiernej powłoki. Jeśli podłoże było źle przygotowane lub niewłaściwie zostały dobrane parametry prądowe, cynk może wydzielać się w postaci gąbczastej.

Przy nakładaniu powłok z metali nieszlachetnych (patrz szereg elektrochemiczny) oprócz jonów metalu ulegają redukcji również jony wodorowe, zatem wydajność prądowa takich procesów może być niższa od 100%. Na wydajność procesu może też wpływać redukcja tlenu rozpuszczonego w kąpeli.

Proces elektrochemiczny z roztrawialną anodą jest dogodny z powodu nie zmieniającego się w czasie składu elektrolitu.

W innych przypadkach, jeżeli anoda się nie roztrawia, wydziela się tlen ($4\text{OH}^{-} - 4\text{e}^{-} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) – na anodzie przebiega proces utleniania wody. Zatem w procesach z nieroztrawialną anodą należy systematycznie uzupełniać w kąpeli zarówno zużywane jony metalu jak i wodę.

Kąpiel galwaniczna

Rodzaj kąpeli galwanicznej (elektrolitu) wpływa na jakość powierzchni nakładanej powłoki.

Właściwość elektrolitu, określająca możliwość otrzymania równomiernej powłoki na przedmiotach o skomplikowanych kształtach nosi nazwę **wgłębności kąpeli (elektrolitu)**.

W kąpielach kwaśnych, np. przy zastosowaniu ZnSO_4 jako elektrolitu, tworzą się powłoki, o małej wgłębności. Kąpiel galwaniczna zawiera wówczas proste jony metali, otoczone jedynie cząsteczkami wody (zhydratyzowane), a wytworzone powłoki zwykle mają zróżnicowaną grubość; na kantach, narożach i wypukłościach pokrywanej powierzchni - powłoki są grubsze; natomiast we wgłębieniach i na płaszczyznach bardziej oddalonych od anody w porównaniu z innymi częściami pokrywanego przedmiotu – znacznie cieńsze. W skrajnych wypadkach powłoka może zupełnie się nie osadzać.

Kąpiele zawierające redukowany metal w formie kompleksowych anionów (np. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$), o odpowiednio dobranym składzie, zwykle zapewniają wydzielanie powłok o równomiernych grubościach, nawet na powierzchniach o bardzo zróżnicowanym kształcie.

Dodatki w kąpielach galwanicznych poprawiają jej właściwości. Oprócz elektrolitu, zawierającego jon osadzanego metalu, w kąpeli mogą znajdować się inne składniki, wpływające na lepszą przewodność elektryczną, większą wgłębność oraz jakości powłoki. Są to dodatki blaskotwórcze, wyrównujące itp.

Parametry procesowe

Parametry prądowe: natężenie prądu, czas elektrolizy i gęstość prądu katodowego.

Gęstość prądu równa się

$$\gamma = \frac{I}{S} \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$$

gdzie I – natężenie prądu wyrażone w amperach A, S – powierzchnia całkowita poddana elektrolizie w dm^2 .

Masa wydzielonej powłoki, przy znanej wydajności procesu η , wyrażonej w procentach:

$$m = \frac{\eta \cdot Q \cdot M}{100 \cdot z \cdot F} \text{ g}$$

gdzie: $Q = I \cdot t$ – ładunek elektryczny, który przepłynął przez katodę, [C],
 M – masa molowa osadzanego metalu, (dla cynku = 65,4 g/mol),
 z – ilość elektronów w reakcji katodowej (stopień utlenienia jonu osadzanego metalu, dla cynku = 2),
 F – stała Faradaya, [C/mol]
 t – czas elektrolizy [s]

Grubość osadzonej powłoki:

$$d = \frac{\eta \cdot Q \cdot M}{100 \cdot z \cdot F \cdot \rho \cdot S} \text{ cm}$$

gdzie: S – wielkość pokrywanej powierzchni [cm^2],
 ρ – gęstość wydzielanego metalu (dla cynku średnio 7,13 g/ cm^3).

Znając masę m (w gramach) i gęstość wydzielanego metalu ρ [g/ cm^3] oraz wielkość pokrywanej powierzchni S (cm^2), można obliczyć: grubość powłoki d (w cm, lub po przeliczeniu w μm) według wzoru:

$$d = \frac{m}{\rho \cdot S} \text{ cm}$$

Szybkość nakładania powłoki: przyrost grubości powłoki w czasie

$V_d = \Delta d / \Delta t$, jest to jeden z ważniejszych parametrów technologicznych w galwanotechnice:

$$V_d = \frac{\eta \cdot I \cdot M}{100 \cdot z \cdot F \cdot \rho \cdot S}$$

Wydajność prądowa jest wprost proporcjonalna do ładunku jaki przepłynął przez elektrolit, wykorzystany w procesie redukcji jonu osadzanego metalu.

$$\eta = \frac{Q_{\text{prakt}}}{Q_{\text{teor}}} \cdot 100\%$$

Znając masę wydzielonego cynku można obliczyć wydajność procesu.

$$\eta = \frac{m}{k \cdot i \cdot t} \cdot 100\%$$

14.7. ZADANIE DOŚWIADCZALNE

- ELEKTROLITYCZNE CYNKOWANIE STALI

PRZYGOTOWANIE STANOWISKA DO ELEKTROLITYCZNEGO CYNKOWANIA.

Układ do elektrolizy składa się:

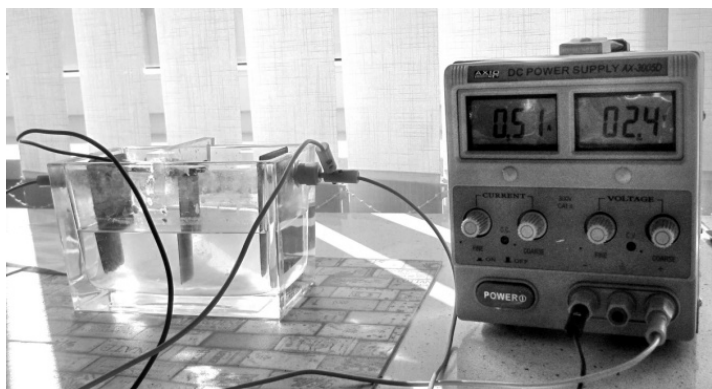
- ze stabilizowanego zasilacza prądu stałego,
- z wanienki galwanizerskiej z elektrodami i elektrolitem,
- przewodów i uchwytów mocujących elektrody.

Skład kąpieli galwanicznej:

- roztwór wodny ZnSO_4 - dostarcza jony cynkowe,
- Na_2SO_4 i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - regulują przewodnictwo i odczyn elektrolitu,
- dekstryna - dodatek blaskotwórczy.

Przygotowanie zestawu do elektrolitycznego cynkowania

- Wanienkę galwanizerską napęlić kąpielą do poziomu ok. 2 cm poniżej uchwytu mocującego elektrody.
- Zamocować elektrody w odpowiednich uchwytach, dwie elektrody cynkowe w skrajnych położeniach, w środkowym płytkę stalową ale dopiero po jej przygotowaniu.
- Połączyć przewodami elektrody w taki sposób, aby elektrody cynkowe stanowiły anody (do „+” na zasilaczu), a zamocowaną blaszkę stalową, tak by stanowiła katodę (do „-” na zasilaczu), wg rys 14.1.



Fot. 14.1 Stanowisko laboratoryjne do cynkowania stali

Przygotowanie próbki stalowej do nakładania powłoki.

Próbkę stalową do ocynkowania przygotować w następujący sposób:

- oczyścić powierzchnię z rdzy drobnopięnistym papierem ściernym i wytrzeć ściereczką,
- zważyć próbkę na wadze elektronicznej z dokładnością do 0,001 g – zważoną masę próbki m_1 zanotować.

UWAGA: Dalsze czynności wykonywać przy pomocy pęsety lub wieszaczka.

- odłuszczyć płytkę przez zanurzenie w trichloroetylenie przez ok. 30 sekund,
- przemyć przez kilkakrotne zanurzenie w alkoholu metylowym lub etylowym.

UWAGA: *Alkohol metylowy jest bardzo silną trucizną - zachować ostrożność.* Stalową płytkę przenosić na wieszaczku nad porcelanową parowniczką.

- opłukać płytkę pod bieżącą wodą wodociągową,
- wytrawić przez zanurzenie na ok. 15 s w 10% roztworze kwasu solnego,
- opłukać bieżącą wodą i niezwłocznie zamocować w uchwycie i umieścić w waniencie w połowie odległości pomiędzy elektrodami cynkowymi.

PRZEBIEG PROCESU CYNKOWANIA.

Zanotować podane przez prowadzącego parametry cynkowania:

- natężenie prądu,
- czas cynkowania

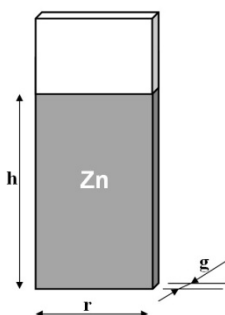
Po zamocowaniu płytki stalowej w wannie, włączyć zasilacz wg załączonej do niego instrukcji, ustawić zadane parametry prądowe i rozpocząć odliczanie czasu.

- Po upływie zadanego czasu wyłączyć zasilacz i wyjąć ocynkowaną płytkę z wanianki.
- Oplukać próbkę pod bieżącą wodą.
- Osuszyć strumieniem powietrza, używając suszarki.
- Płytkę ponownie zważyć na wadze elektronicznej – zważoną masę próbki m_2 zanotować.
- Zmierzyć i obliczyć łączną powierzchnię powłoki cynkowej przy pomocy suwmiarki.
- Obliczyć gęstość prądu, grubość powłoki cynkowej, wydajność elektrolizy i szybkość nakładania powłoki.

OBLICZENIA.

- Dane prądowe procesu elektrolizy to: natężenie prądu I (A), czas prowadzenia elektrolizy t (min.)
- Powierzchnię S powłoki cynkowej (rys. 14.5) obliczyć wg wzoru:

$$S = 2 \cdot h \cdot r + 2h \cdot g + r \cdot g$$



Rys.14.5. Powierzchnia płytki stalowej pokryta powłoką cynkową

Obliczyć w mm^2 , przeliczyć na dm^2 do obliczenia gęstości prądu i na cm^2 do obliczenia grubości powłoki:

- Obliczyć katodową gęstość prądu:

$$\gamma = \frac{I}{S}$$

- Masę wydzielonego cynku obliczyć z różnicy masy płytki stalowej po i przed cynkowaniem: $\Delta m = m_{\text{Zn}} = m_2 - m_1$ (g),
- Obliczyć grubość powłoki (d) w cm wg wzoru:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S}$$

gdzie: S – powierzchnia płytki

ρ – średnia masa właściwa cynku, przyjmując $7,13 \text{ g/cm}^3$.

f) Wydajność prądowa, wg wzoru:

$$\eta = \frac{m_{\text{Zn}}}{k \cdot i \cdot t} \cdot 100\%$$

gdzie: k – równoważnik elektrochemiczny cynku;

$k_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}} / z \cdot F = 65,4 \text{ g/mol} / 2 \cdot 96500 \text{ C} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol} \cdot \text{C}$

i – natężenie prądu w A

t – czas elektrolizy w sek.

M – masa molowa cynku = $65,4 \text{ g/mol}$

z – liczba elektronów, biorących udział w reakcji elektrodowej

dla reakcji $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$, $z = 2$

F – stała Faradaya = 96500 C

g) Szybkość nakładania powłoki

Przyrost grubości powłoki w czasie (w $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) – $V_d = \Delta d / \Delta t$:

$$V_d = \frac{\eta \cdot I \cdot M}{100 \cdot z \cdot F \cdot \rho \cdot S}$$

Przykład obliczenia

Prowadzono elektrolizę cynku w czasie 20 minut, przy natężeniu prądu = 1 A. Oblicz grubość powłoki cynkowej, gęstość prądu, wydajność elektrolizy i szybkość nakładania powłoki, jeżeli wysokość pokrytej cynkiem płytki stalowej stali $h = 52 \text{ mm}$, szerokość $r = 30 \text{ mm}$, grubość płytki $g = 1 \text{ mm}$. Masa próbki stalowej (katody) m_1 wynosiła $16,382 \text{ g}$, po elektrolizie wynosiła $16,727 \text{ g}$.

Dane do obliczeń:

- $I = 1 \text{ A}$, $t = 20 \text{ min} = 1200 \text{ s}$.
- Powierzchnia powłoki: $S = 2 \cdot 52 \cdot 30 \text{ mm} + 2 \cdot 2 \cdot 1 \text{ mm} + 30 \cdot 1 \text{ mm} = 3254 \text{ mm}^2 = 32,54 \text{ cm}^2 = 0,3254 \text{ dm}^2$.
- Gęstość prądu: $1 \text{ A} / 0,3254 \text{ dm}^2 = 3,07 \text{ A/dm}^2$
- Masa osadzonego cynku $\Delta m = 16,727 \text{ g} - 16,382 \text{ g} = 0,345 \text{ g}$.
- Grubość powłoki: $d = \Delta m / S \cdot \rho = 0,345 \text{ g} / 32,54 \text{ cm}^2 \cdot 7,13 \text{ g/cm}^3 = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 15 \mu\text{m}$.
- Wydajność prądowa:

$$\eta = \frac{m_{Zn}}{k \cdot i \cdot t} \cdot 100\%$$

$$k_{Zn} = 65,4 \text{ g/mol} / 2 \cdot 96500 \text{ C} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol} \cdot \text{C}$$

$$\eta = 0,345 \text{ g} \cdot 100\% / 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol} \cdot \text{C} \cdot 1200 \text{ sek.} = 84,8\%$$

- Szybkość nakładania powłoki –

$$V_d = 15 \text{ } \mu\text{m} / 1200 \text{ s} = 0,0125 \text{ } \mu\text{m} / \text{s} = 0,75 \text{ } \mu\text{m} / \text{min.}$$

Wzór sprawozdania:

ELEKTROLITYCZNE CYNKOWANIE STALI

L.p.	Dane do obliczeń		Jednostki	Obliczenia
1.	Warunki prądowe procesu elektrolizy	natężenie prądu - I	[A]	
		czas elektrolizy - t	[min]	
			[s]	
2.	Wymiary powierzchni pokrytej cynkiem	Wysokość - h	[mm]	
		Szerokość - r	[mm]	
		Grubość - g	[mm]	
	Pole powierzchni płytki pokrytej powłoką: $S = 2 \cdot h \cdot r + 2 \cdot h \cdot g + r \cdot g$		[mm ²]	
			[cm ²]	
			[dm ²]	
3.	Gęstość prądu elektrolitycznego - γ		[A dm ⁻²]	
4.	Masa płytki	po naniesieniu powłoki - m_2	[g]	
		przed naniesieniem powłoki - m_1	[g]	
	Masa wydzielonego cynku Δm		[g]	
5.	Grubość powłoki cynkowej - d		[cm]	
			[μm]	
6.	Wydajność prądowa - η		[%]	
7.	Szybkość nakładania powłoki - V_d		[μm · s ⁻¹]	

15. POLIMERY – IDENTYFIKACJA

Szerokie stosowanie tworzyw sztucznych w technice, zwłaszcza w budownictwie, jest spowodowane ich zaletami, do których należą:

- mała gęstość (niski ciężar),
- wysoka wytrzymałość właściwa (stosunek wytrzymałości do ciężaru właściwego),
- dobre właściwości elektroizolacyjne,
- dobra lub bardzo dobra odporność na działanie czynników chemicznych,
- łatwość formowania detali o skomplikowanych kształtach,
- dobry wygląd otrzymanych detali (barwa, połysk, faktura powierzchni).

Sz szczególnie ważną cechą konstrukcyjną tworzyw jest mała gęstość i związany z nią bardzo korzystny stosunek wytrzymałości mechanicznej do gęstości. Tworzywa sztuczne umożliwiają uzyskiwanie wyrobów w postaci folii, włókien, pian (gąbek) i innych. Służą jako: spoiwa, kity, kleje i apretury.

Wadą tworzyw w porównaniu np. z metalami jest ich na ogół mniejsza twardość i wytrzymałość mechaniczna oraz zjawisko płynięcia pod obciążeniem (pełzanie). Barierą zastosowań bywa również mała odporność cieplna, zwłaszcza palność z wydzieleniem często substancji toksycznych. Do wad można zaliczyć dużą rozszerzalność cieplną, małą stabilność kształtu (spowodowana małą sztywnością) oraz niska wytrzymałość na działanie promieni UV.

Ogromnie rozpowszechniona produkcja opakowań i innych wyrobów z tworzyw sztucznych wymusza konieczność dostosowania ich produkcji zarówno do wymogów ekonomicznych, jak i wymogów ochrony środowiska. Najliczniejszą grupę tworzyw użytkowych stanowią tworzywa termoplastyczne. Rozwijanie technologii w tym kierunku ma na celu rozpowszechnianie tworzyw ulegających powolnej samodegradacji (np. niektóre gatunki polietylenu czy polipropylenu) lub tworzyw nadających się do powtórnego przetworzenia tzw. recyklingu.

Określenie **tworzywa sztuczne** jest umowną nazwą materiału, którego najistotniejszym, podstawowym składnikiem jest **polimer** – związek wielkocząsteczkowy, otrzymany metodami chemicznymi lub pochodzenia naturalnego.

Większość związków wielkocząsteczkowych jest zbudowana z wielkiej liczby powtarzających się regularnie lub nieregularnie jednostek podstawowych tzw. **merów**, połączonych wiązaniami kowalencyjnymi.

Oprócz polimeru tworzywo sztuczne zawiera zwykle inne substancje chemiczne. Zadaniem tych dodatkowych składników jest modyfikacja właściwości fizycznych polimeru, a zatem powstają nowe materiały o korzystnych właściwościach użytkowych. Kompozyty polimerowe są szczególnym rodzajem tworzywa sztucznego.

Nazwą tworzywa sztuczne określa się również układy heterogeniczne, dwu- lub wieloskładnikowe, składające się z **matrycy polimeru**, w której są rozproszone określone składniki dodatkowe.

Dodatki do polimerów.

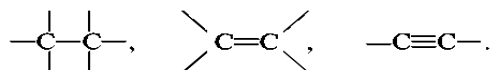
- Napełniacze – polepszają właściwości mechaniczne, sztywność, odporność cieplną, właściwości elektroizolacyjne lub przewodzące prąd; obniżają cenę gotowego wyrobu;
- Stabilizatory – poprawiają stabilność termiczną, przeciwdziałają rozpadowi polimeru pod wpływem tlenu i promieniowania ultrafioletowego;
- Zmiękczacze (plastyfikatory) – ułatwiają przetwórstwo oraz modyfikują mechaniczne i cieplne własności tworzyw;
- Barwniki, pigmenty – nadają materiałom barwę;
- Antystatki – eliminują elektryzowanie się tworzywa przez modyfikację jego właściwości powierzchniowych;
- Antypireny – opóźniacze palenia, nadają cechę samogaśnięcia tworzywa.

15.1. OTRZYMYWANIE POLIMERÓW

Podstawowym atomem w polimerach jest węgiel czterowartościowy, z wyjątkiem silikonów, gdzie występuje czterowartościowy krzem. Polimery syntetyczne organiczne, zbudowane są przede wszystkim z **atomów węgla i wodoru**. Atomy węgla posiadają zdolności do tworzenia długołańcuchowych szkieletów, które wynikają z:

- wysokiej energii wiązania C — C (346 kJ/mol),
- hybrydyzacji typu sp^3 orbitali w atomie węgla, która decyduje o trwałej tetraedycznej symetrii wiązań chemicznych węgla, typu sigma,
- zdolności atomu węgla do występowania w reakcjach chemicznych w charakterze donora lub akceptora elektronów.

Występujące wiązania między atomami węgla mogą mieć charakter pojedynczy(sp^3), ale też podwójny(sp^2) i potrójny(sp):



Substratami polimerów mogą być wyłącznie cząsteczki posiadające:

- wiązanie wielokrotne, najczęściej podwójne, które może ulec rozerwaniu dając dwa elektrony zdolne do tworzenia nowych wiązań,
- grupy funkcyjne, zdolne do reakcji.

W skład polimerów mogą wchodzić także inne pierwiastki, jak: tlen, chlor, fluor, krzem, siarka. Są to tzw. **heteroatomy**.

Reakcje chemiczne otrzymywania polimerów, tj. wytwarzania syntetycznych związków wielkocząsteczkowych, nazywane są zwyczajowo polireakcjami, aczkolwiek wg ustaleń IUPAC, wszystkie polireakcje, które prowadzą do uzyskania polimerów określa się terminem **polimeryzacji**.

Rozróżnia się dwa **rodzaje polireakcji ze względu na mechanizm**:

- polimeryzacja addycyjna,
- polikondensacja,

również **dwa rodzaje ze względu na kinetykę**:

- łańcuchowe,
- stopniowe.

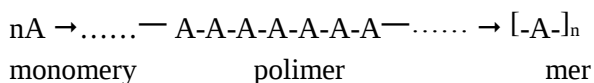
Uwzględniając aspekt kinetyczny i mechanizm syntezy chemicznej można podzielić polimery syntetyczne na polimery addycyjne, polikondensaty i poliaddukty.

Polimery odznaczają się dużą masą cząsteczkową. Określenie polimerów jako związków wielocząsteczkowych może wydawać się mało precyzyjne. Jednak w przypadku małych cząsteczek już najmniejsza zmiana w składzie jakościowym lub ilościowym powoduje radykalną zmianę ich właściwości fizycznych i chemicznych. W przypadku substancji wielkocząsteczkowych dodanie lub odjęcie pojedynczej sekwencji atomów prawie nie zmienia ich podstawowych właściwości. Związki wielkocząsteczkowe odznaczają się posiadaniem zespołu charakterystycznych dla nich właściwości (wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, plastyczność) wyraźnie różniących się od typowych związków małych cząsteczkowych. Charakterystyczne właściwości związków wielkocząsteczkowych, jak również różnice występujące we właściwościach poszczególnych polimerów są wynikiem ich specyficznej budowy.

15.1.1. Polimeryzacja addycyjna

Polimeryzacja addycyjna (przyłączania) jest łańcuchowym procesem łączenia się wielu cząsteczek monomeru, któremu **nie towarzyszy wydzielenie małych cząsteczkowych produktów ubocznych**.

W chemii organicznej addycja przebiega zwykle z rozerwaniem wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom. Ogólne równanie reakcji polimeryzacji można zapisać następująco:

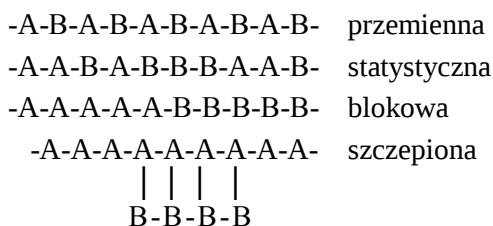


gdzie: n – liczba cząsteczek monomeru (stopień polimeryzacji),
A – cząsteczka monomeru,
mer – najmniejszy, powtarzający się element łańcucha.

Polimery powstają przez połączenie pojedynczych cząsteczek, zwanych **monomerami**, o zdefiniowanych cechach w wielkie cząsteczki **polimeru**, różniące się masą cząsteczkową i właściwościami. Najmniejsze powtarzające się w polimerze zespoły atomów nazywa się **merami** a proces powstawania polimeru **polimeryzacją**.

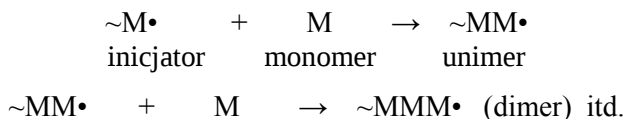
Wielkość powstałych makrocząsteczek określa się jako masa cząsteczkowa, która zazwyczaj większa jest od 10 000, a może dochodzić do miliona. Polimeryzacja addycyjna **przebiega łańcuchowo** i bez zmian składu substancji reagujących. Powstający polimer różni się od monomeru wielkością cząsteczki oraz właściwościami. Jeżeli reaguje tylko jeden rodzaj monomeru to taki proces jest nazywany **homopolimeryzacją**, a otrzymany produkt -**homopolimerem**. Homopolimerami są: polichlorek winylu (PVC), polietylen, polistyren i polioctan winylu.

Jeżeli polimeryzacji ulega więcej niż jeden rodzaj monomeru, proces taki nazywa się **kopolimeryzacją** a powstający produkt - **kopolimerem**. Powstałe makrocząsteczki mogą mieć różne struktury:



Do kopolimerów należy: polimer ABS, czyli akrylonitryl + butadien + styren, stosowany w przemyśle elektronicznym (obudowy) i motoryzacyjnym (listwy, osłony, kraty, klamki).

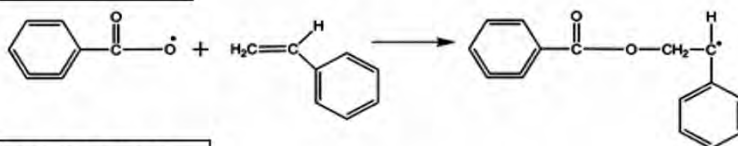
Reakcje **polimeryzacji łańcuchowej**, nazywane tak ze względu na kinetykę procesu, polegają na tworzeniu związków wielocząsteczkowych z małocząsteczkowych w wyniku kolejnego przyłączania ich do centrum aktywnego wzrastającej cząsteczki (rodnika, kationu, anionu lub silnie spolaryzowanego wiązania), wg poniższego schematu:



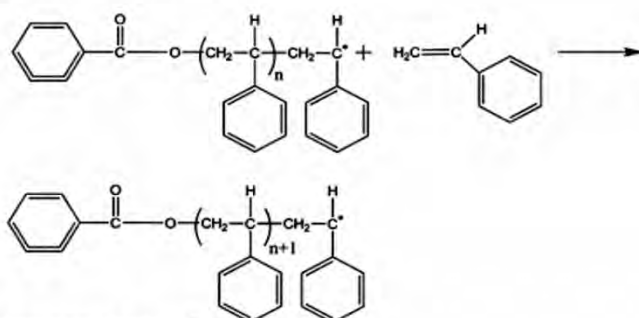
WYTWARZANIE RODNIKÓW



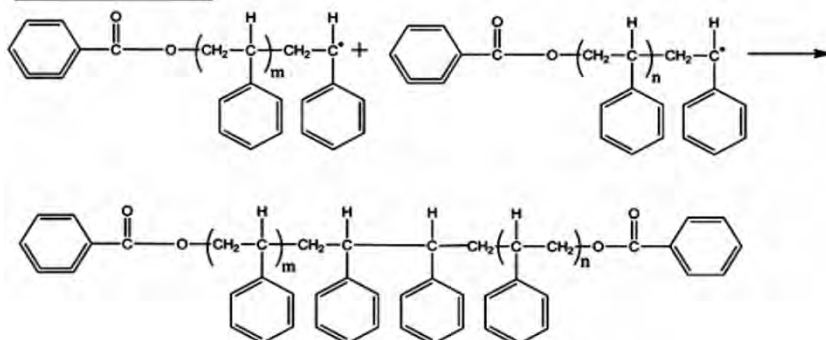
INICJACJA



PROPAGACJA



TERMINACJA



Rys.15.1. Schemat polimeryzacji addycyjnej styrenu inicjowanej rodnikowo nadtleniem benzoilu

Proces składa się z trzech głównych etapów:

- inicjacja – reakcja startu,
- propagacja – wzrost łańcucha polimerowego,
- germinacji – zakończenie łańcucha polimerowego.

Proces polimeryzacji łańcuchowej może przebiegać według jednego z trzech mechanizmów: rodnikowego (najlepiej poznany i najbardziej rozpowszechniony), jonowego: anionowego i kationowego oraz koordynacyjnego.

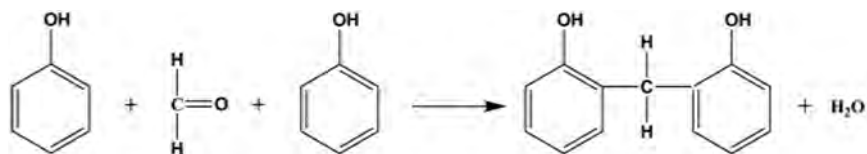
Przykładem polimeryzacji addycyjnej o mechanizmie rodnikowym jest reakcja cząsteczek styrenu jako monomerów w obecności inicjatora (katalizatora) np. nadttlenku benzoilu, który pod wpływem temperatury $>60^{\circ}\text{C}$ rozkłada się na rodniki o bardzo silnej reaktywności. Następuje proces inicjacji – przyłączenie rodnika do monomeru. Następnie błyskawicznie do aktywnego centra przyłączane są następne monomery – etap wzrostu łańcucha (propagacja). Trzeci etap to terminacja, czyli zakończenie łańcucha (połączenie dwóch rodników).

W układzie reakcyjnym podczas reakcji polimeryzacji znajdują się oprócz cząsteczek monomerów, łańcuchy polimerowe o różnym stopniu polimeryzacji. Gotowy produkt zawiera łańcuchy o różnej długości. Polimeryzacji łańcuchowej ulegają najczęściej monomery z wiązaniem podwójnym (np. olefiny, dieny, związki winylowe, aldehydy) lub potrójnym (np. alkiny) lub zdolnością do otwierania pierścienia (np. tlenki alkenów, laktamy, cykloalkeny).

15.1.2. Polikondensacja

Polikondensacja jest procesem stopniowego łączenia się wielu cząsteczek substancji wyjściowych w związek wielkocząsteczkowy z jednoczesnym wydzielaniem prostego związku małowcząsteczkowego - jako produktu ubocznego reakcji np. wody, amoniaku, chlorowodoru. Skład chemiczny polimeru powstającego w wyniku polikondensacji nie jest identyczny ze składem substancji wyjściowych.

Procesy polimeryzacji stopniowej charakteryzuje jeden typ zachodzących reakcji prowadzących do wzrostu łańcucha. Cząsteczki monomeru łączą się najpierw w dimery, następnie w trimery itd. aż osiągną poziom związków wielkocząsteczkowych. Substancje zbudowane z małej ilości merów o małej masie cząsteczkowej nazywane są **oligomerami**. Reakcje mogą mieć charakter polikondensacji np. w wyniku reakcji kwasów dwukarboksylowych z diolami i tworzą się poliestry, a w reakcji z kwasami karboksylowymi z dwuaminami tworzą się poliamidy. W wyniku polikondensacji można otrzymać też silikony i aminoplasty oraz z fenolu i formaldehydu tworzywa fenolowe, wg reakcji:

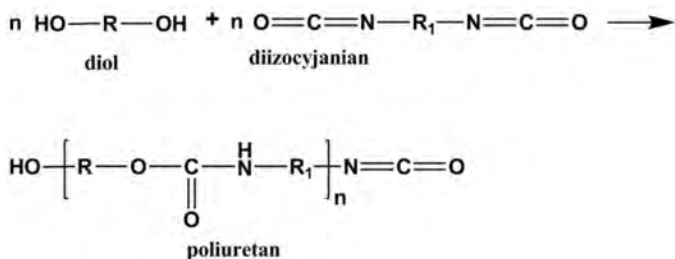


Powstają silnie usieciowane polimery ponieważ formaldehyd może być przyłączany przez fenol w pozycji orto, meta i para.

15.1.3. Poliaddycja

Reakcja poliaddycji ma charakter pośredni między polimeryzacją, a polikondensacją. Podobnie jak polikondensacja jest to reakcja przebiegająca w sposób stopniowy, lecz nie jest procesem odwracalnym. Polimery otrzymywane w wyniku poliaddycji mają ten sam skład chemiczny co monomery, lecz różnią się od nich budową. Mechanizm takiej reakcji polega najogólniej na przemieszczaniu atomu wodoru w cząsteczce monomeru, umożliwiając tym samym wzrost łańcucha polimeru. Przykładem poliaddycji jest reakcja diizocyjanianów z dwuaminami i tworzą się poliuretany.

Poniżej synteza poliuretanu z diolu i diizocyjanianu, w której otrzymujemy polimer liniowy.



W wyniku poliaddycji otrzymuje się też żywice epoksydowe.

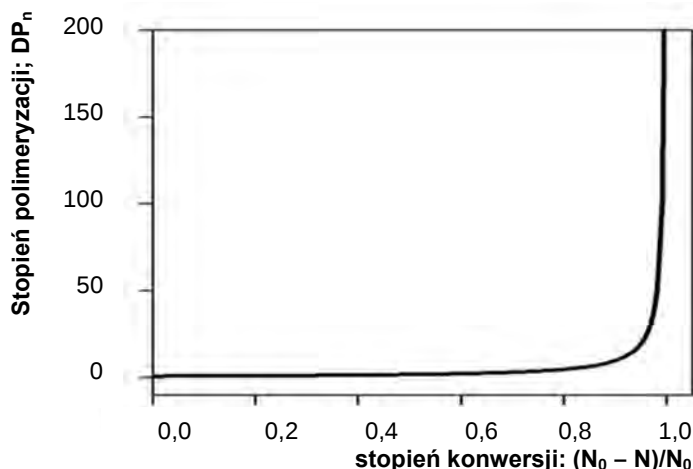
15.2. STOPIEŃ POLIMERYZACJI

Liczba merów w poszczególnych makrocząsteczkach danego polimeru jest zmienna, co powoduje, że jest on mieszaniną cząsteczek o różnych masach cząsteczkowych.

Z masą cząsteczkową polimerów jest związane bezpośrednio pojęcie **stopnia polimeryzacji**. Jest to niemianowana liczba wskazująca, ile razy dany element podstawowy (mer) powtarza się w ugrupowaniu związku wielkocząsteczkowego. Stopień polimeryzacji określa ułamek:

$$D_p = \frac{\text{średnia masa polimeru}}{\text{masa cząsteczkowa monomeru}}$$

W reakcjach stopniowych uzyskanie nawet dość niewielkiego stopnia polimeryzacji wymaga osiągnięcia bardzo wysokiego stopnia przereagowania (rys. 15.2).



Rys. 15.2. Polimeryzacja stopniowa – zależność stopnia polimeryzacji od stopnia konwersji

Stopień polimeryzacji w polireakcjach stopniowych określa **równanie Carothersa**:

$$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p}$$

gdzie: DP_n – stopień polimeryzacji,

N_0 – początkowa liczba cząsteczek monomeru,

N – po pewnym czasie,

p – stopień przereagowania monomerów inaczej stopień konwersji:

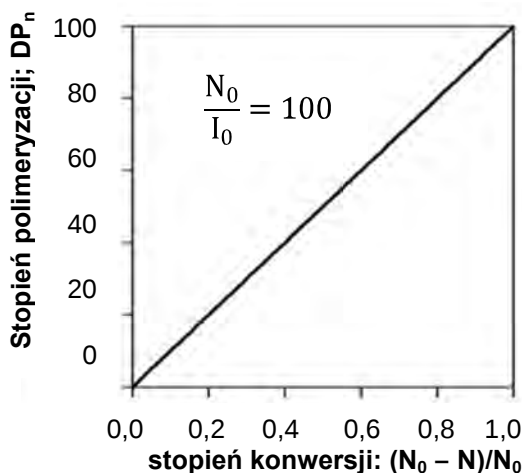
$$p = N_0 - \frac{N}{N_0} \quad \text{– stopień przereagowania.}$$

W reakcjach łańcuchowych wzrost stopnia polimeryzacji następuje niemal błyskawicznie już na wczesnym etapie reakcji i pozostaje w miarę stały w trakcie jej trwania. Można otrzymać długie polimery już przy niewielkich stopniach konwersji monomeru.

$$DP_n = \frac{N_0 - N}{I_0}$$

gdzie: I_0 – początkowa ilość cząsteczek inicjatora.

Właściwości związków wielocząsteczkowych zależą w dużym stopniu od ich masy cząsteczkowej. Ten sam polimer w zależności od masy cząsteczkowej może mieć na tyle różne właściwości, że wymaga stosowania odrębnych metod przetwórczych.



Rys. 15.3. Polireakcje łańcuchowe - zależność stopnia polimeryzacji od stopnia konwersji

15.3. KLASYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

Tworzywa sztuczne klasyfikuje się na wiele sposobów, w zależności od przyjętego kryterium podziału. Są to materiały użytkowe otrzymane na bazie polimerów, powstałe w wyniku połączenia ich z różnymi dodatkami. Zadaniem dodatków polimerowych jest modyfikacja własności polimeru i wykreowanie nowego materiału użytkowego.

Jednym ze stosowanych kryteriów podziału tworzyw sztucznych jest klasyfikacja w zależności od pochodzenia bazowego polimeru. Według tego kryterium, tworzywa dzielimy na:

- naturalne modyfikowane np. pochodne celulozy - celulozoid, wiskoza pochodne kazeiny – galalit (sztuczny róg),
- syntetyczne, czyli otrzymywane na drodze polireakcji np. polietylen (PE), polistyren (PS), żywice epoksydowe (EP), poliamidy (PA).

Ze względu na **pochodzenie** można tworzywa sztuczne najogólniej podzielić na trzy podstawowe grupy:

- **naturalne** związki wielocząsteczkowe występujące w przyrodzie (celuloza, białko, kauczuk),

związki wielkocząsteczkowe otrzymywane z polimerów pochodzenia **naturalnego w wyniku modyfikacji** polegającej na chemicznej zmianie właściwości polimerów naturalnych; (pochodne celulozy, pochodne kauczuku, tworzywa białkowe),

- **syntetyczne** związki wielkocząsteczkowe wytwarzane w reakcji chemicznej ze związków małowcząsteczkowych.

W zależności od **rodzaju i właściwości** reagujących między sobą monomerów otrzymuje się polimery:

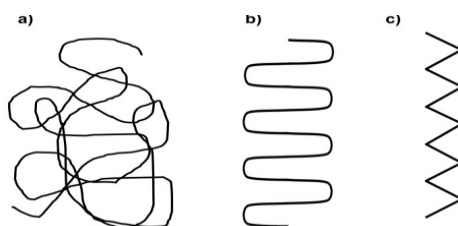
- o budowie liniowej, tzn. o łańcuchu prostym,
- o łańcuchu rozgałęzionym,
- przestrzennie usieciowane.

Od budowy polimerów zależy między innymi ich zachowanie się w podwyższonej temperaturze.



Rys. 15.4. Przykłady budowy polimerów

Klasyfikację polimerów ze względu na **kształt głównego łańcucha** przedstawia rysunek 15.5.



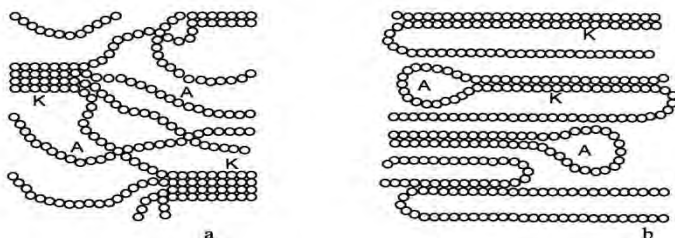
Rys. 15.5. Ukształtowanie głównego łańcucha polimerowego a) postać globularna (kłębek), b) postać lamelarna (sfaldowana), c) postać rektalna (zygzakowata płaska).

Ze względu na stopień uporządkowania struktury wewnętrznej wszystkie substancje stałe można podzielić na krystaliczne i bezpostaciowe (amorficzne). Substancje krystaliczne charakteryzują się regularnym ułożeniem atomów, cząsteczek lub jonów. W związku z tym mają ściśle określoną temperaturę topnienia, w której lepkość i gęstość zmieniają się gwałtownie. Bezpostaciowe substancje stałe mięknią stopniowo podczas ogrzewania i przechodzą w ciecz w pewnym zakresie temperatury.

Polimery o strukturze bezpostaciowej odznaczają się całkowicie nieuporządkowanym ułożeniem makrocząsteczek, a ich przemiany pod wpływem ogrzewania przebiegają w sposób stopniowy. Makrocząsteczki polimerów o strukturze bezpostaciowej są beładnie splecione między sobą.

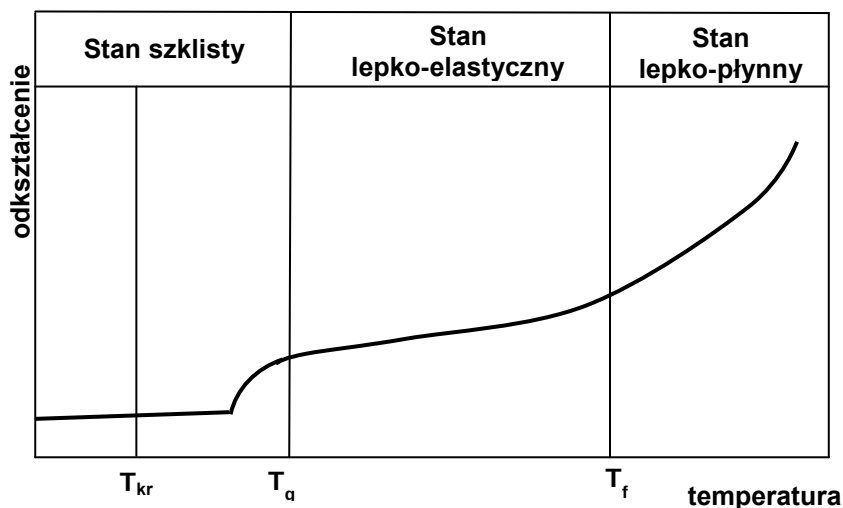
Stan krystaliczny polimerów występuje znacznie rzadziej niż amorficzny. Poza tym polimery, w przeciwieństwie do związków małych cząsteczkowych, nie są na ogół całkowicie skryształizowane. Tworzą one układ dwufazowy, w którym obok obszarów krystalicznych charakteryzujących się uporządkowanym przestrzennym ułożeniem makrocząsteczek, występują równocześnie obszary bezpostaciowe. Strukturę polimerów tworzących taki układ można więc określić jako częściowo krystaliczną. Procentowa zawartość postaci krystalicznej w tego typu polimerach nosi nazwę stopnia krystaliczności.

Podstawowym i zarazem niezbędnym warunkiem krystalizacji polimerów jest duża regularność i symetria w budowie łańcucha. Warunki takie spełniają między innymi: polietylen, polipropylen, politetrafluoroetylen (teflon), poliamidy i niektóre poliuretany.



Rys. 15.6. Struktura polimerów. K - obszar krystaliczny, A - obszar amorficzny, a - krystaliczność międzylańcuchowa, b - krystaliczne fałdy łańcuchowe.

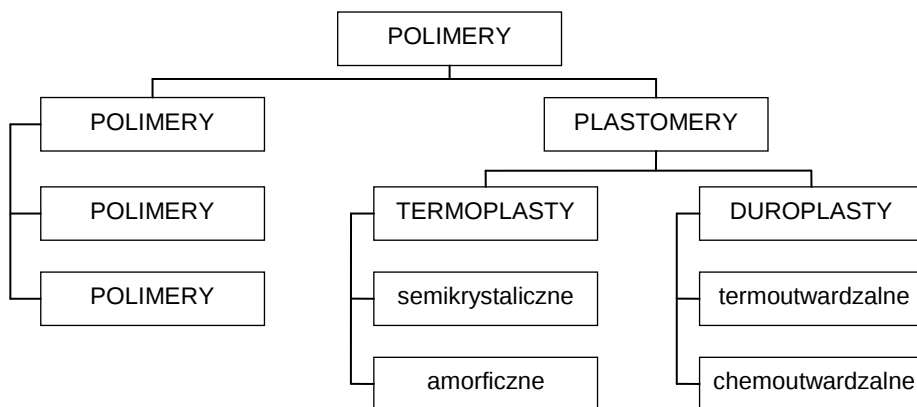
Ilość obszarów krystalicznych i ich wzajemne położenie wpływa na właściwości mechaniczne polimeru. Mała ilość obszarów krystalicznych sprzyja obniżeniu temperatury mięknięcia polimeru. Polimer taki posiada strukturę podobną do cieczy o dużej lepkości. Wytworzenie dużej ilości obszarów krystalicznych poprawia jego odporność termiczną ale zwiększa kruchość. Posiada wówczas właściwości bardziej zbliżone do ciała stałego.



Rys. 15.7. Krzywe termomechaniczne dla polimerów. Zależność odkształcenia od temperatury

Często stosowaną klasyfikacją tworzyw sztucznych jest podział technologiczny, ze **względem na właściwości reologiczne**, które wiążą się z właściwościami użytkowymi (Rys. 15.7.). Głównym kryterium podziału w tej klasyfikacji jest zachowanie się polimeru w temperaturze pokojowej określone na podstawie zależności naprężenie-odkształcenie.

Polimery ze względu na **właściwości użytkowe i technologiczne** dzieli się na dwie grupy: elastomery i plastomery (Rys. 15.8.).



Rys. 15.8. Technologiczna klasyfikacja polimerów

Elastomery to tworzywa, które w normalnej temperaturze (ok. 20°C) mogą być poddawane dużym odkształceniom przekraczającym 100%. Należą do nich np. kauczuki.

Plastomery to tworzywa, które w normalnej temperaturze ulegają bez zniszczenia jedynie nieznacznym odkształceniom sprężystym. Podczas próby na rozciąganie - wydłużenie jest mniejsze niż 100% i pod wpływem obciążenia trwale odkształcają się plastycznie.

Plastomery dzieli się na tworzywa:

- termoplastyczne (termoplasty),
- utwardzalne czyli duroplasty:
 - termoutwardzalne,
 - chemoutwardzalne.

Termoplasty mają budowę liniową lub rozgałęzioną dlatego miękną pod wpływem ciepła (przechodzą w stan plastyczny) i twardnieją po ochłodzeniu. Proces mięknięcia i twardnienia jest powtarzalny. Mogą być wielokrotnie kształtowane, a ich przetwórstwo w temperaturach podwyższonych nie prowadzi w sposób wyraźny do zmian chemicznych ani do zaniku plastyczności i zdolności do formowania. W technice budowlanej z żywic termoplastycznych stosuje się m.in. polichlorek winylu, polistyren i inne tworzywa polimeryzacyjne oraz poliamidy, poliwęglany, polisulfony i termoplastyczne pochodne celulozy.

Duroplasty, czyli polimery utwardzalne posiadają reaktywne grupy w makrocząsteczce, które w odpowiednich warunkach ulegają reakcji chemicznej sieciowania, wytwarzając strukturę przestrzennie usieciowaną. Twardnieją nieodwracalnie, są nierozpuszczalne i nietopliwe. W zależności od sposobu utwardzenia mogą być termoutwardzalne lub chemoutwardzalne.

Duroplasty termoutwardzalne, w których pod wpływem działania podwyższonej temperatury następuje nieodwracalny proces tworzenia struktury przestrzennie usieciowanej. Podczas ogrzewania początkowo miękną, lecz przetrzymane w podwyższonej temperaturze utwardzają się nieodwracalnie. Najważniejszymi przedstawicielami tej grupy tworzyw są fenoplasty i aminoplasty.

Duroplasty chemoutwardzalne, to związki polimerowe, w przypadku których, nieodwracalne sieciowanie jest możliwe już w temperaturze pokojowej, dzięki użyciu odpowiednich związków chemicznych zwanych utwardzaczami. W temperaturach podwyższonych, reakcja utwardzania przebiega z większą szybkością. Najczęściej stosowanymi tworzywami chemoutwardzalnymi są żywice poliestrowe (nienasycone) i epoksydowe.

Żywice, ogólnie, są to polimery bezpostaciowe (niekryształiczne), naturalne bądź syntetyczne, termoplastyczne albo chemo- lub termoutwardzalne, o stosunkowo niedużych cząsteczkach (oligomery), nierozpuszczalne w wodzie. Mogą być ciekłe ale o dużej lepkości, półstałe i stałe.

Do najważniejszych żywic należą: żywice fenyloowo-formaldehydowe, żywice akrylowe, żywice poliestrowe, żywice epoksydowe i epoksyakrylowe, żywice furanowe, żywice maleinowe, żywice silikonowe oraz fenoplasty i aminoplasty. Otrzymuje się je w reakcjach polimeryzacji (głównie polikondensacji). Żywice naturalne (np. bursztyn, mastyka, szelak, guma arabska) są wytwarzane przez komórki żywicorodne wielu roślin, zawierającymi mieszaninę kwasów organicznych, alkoholi, fenoli, estrów i węglowodorów. Na powietrzu twardnieją. Z żywic naturalnych otrzymuje się kalafonię, sykatywy, lakiery.

15.4. METODY PROWADZENIA REAKCJI POLIMERYZACJI

Sposób prowadzenia reakcji polimeryzacji w technice zależy od mechanizmu reakcji. Poniżej podano sposoby polimeryzacji.

- **Polimeryzacja w bloku**

Monomer w wyniku inicjacji reakcji zamienia się w blok polimeru przyjmując kształt naczynia. Polimeryzacja w bloku może mieć charakter homogeny lub heterogeny. Przebiega ona jedynie przy udziale monomeru oraz inicjatorów i ewentualnie dodatków. W metodzie tej otrzymuje się polimery o wysokich ciężarach cząsteczkowych i dużych stopniach czystości. Gdy powstający polimer rozpuszcza się w monomerze wówczas polimeryzacja w bloku ma charakter homogeny. Na skalę przemysłową metodą polimeryzacji w bloku otrzymuje się polistyren, polietylen, polioctan winylu, polimetakrylan metylu (przykład polimeryzacji homogennej) i polichlorek winylu (polimeryzacja heterogenna, powstający polimer wypada z monomeru).

- **Polimeryzacja w roztworze**

Prowadzi się w rozpuszczalniku, który rozpuszcza zarówno monomer jak i polimer. Po zakończeniu procesu rozpuszczalnik jest odparowywany. Może przebiegać w układzie homo- i heterogennym. Polimery rozpuszczalne w rozpuszczalnikach reakcyjnych stosowane są najczęściej jako lakiery, kleje i środki impregnacyjne lub też wytwarzane są z nich włókna (polioctan winylu, poliakrylany, poliakrylonitryl). Ich ciężary cząsteczkowe są niższe niż polimerów otrzymywanych metodą polimeryzacji w bloku. Heterogenna polimeryzacja w roztworze wymaga wprowadzenia oddzielenia rozpuszczalnika od polimeru, ale jest to operacja prosta, polegająca na filtracji i suszeniu. Przykładem takiej polimeryzacji jest np. kopolimer styrenu i bezwodnika maleinowego w benzenie.

- **Polimeryzacja w wodnej zawiesinie**

To tzw. **polimeryzacja perelkowa** polega na tym, że nierozpuszczalny w wodzie monomer jest dyspergowany przez szybkie mieszanie do postaci małych kropelek zawierających rozpuszczony inicjator, który w wodzie nie jest rozpuszczalny. W kropelkach polimeru rozproszonych w rozpuszczalniku zachodzi polimeryzacja blokowa. Otrzymuje się w ten sposób drobne perelki

polimeru o średnicy 0,5 - 3 mm. Polimeryzacja perełkowa jest w istocie polimeryzacją w dużej ilości mikrobloków. Aby zapobiec sklejanemu się perełek, których lepkość w miarę postępu reakcji rośnie, stosuje się dodatek tzw. koloidów ochronnych. Jako koloidy ochronne znajdują zastosowanie rozpuszczalne w wodzie związki wielkocząsteczkowe takie jak: żelatyna, agar, pektyny, polialkohol winylowy, oraz nierozpuszczalne w wodzie drobno zmielone minerały: siarczan baru, ziemia krzemkowa, fosforan baru i inne. W polimeryzacji perełkowej otrzymuje się polichlorek winylu, polistyren, polimetakrylany, teflon a także usieciowane kopolimery styrenu i dwuwinylobenzenu.

- **Polimeryzacja emulsyjna**

Monomer rozprasza się w rozpuszczalniku aż do uzyskania emulsji. Jest to najbardziej złożona metoda przeprowadzania polimeryzacji rodnikowej. Praktycznie przeprowadza się ją w sposób następujący: do wodnego roztworu emulgatora wprowadza się nierozpuszczalny w wodzie monomer. Intensywne mieszanie powoduje powstanie wodnej emulsji monomeru o wyglądzie mleka. Następnie dodaje się rozpuszczalnego w wodzie inicjatora polimeryzacji rodnikowej, oraz związki buforowe. Rozpoczyna się polimeryzacja, której produktem jest polimerowa emulsja wodna. Jako inicjatory stosuje się m.in. nadsiarczany sodu, potasu i amonu, nadtlenek wodoru. Emulgatorami mogą być alkaliczne sole kwasów palmitynowego, stearynowego i oleinowego, oraz kwasów alkilsulfonowych i alkiloarylo-sulfonowych. W polimeryzacji emulsyjnej otrzymuje się polimerowe emulsje przeznaczone do produkcji klejów, farb emulsyjnych i środków impregnujących.

Rodnikowa polimeryzacja łańcuchowa może być prowadzona w bloku (masie), w roztworze, w wodnej suspensji (perełkowa) i w emulsji. Opisanie metody polimeryzacji stosowane są również przy reakcjach polimeryzacji przebiegających według mechanizmów nierodnikowych. Łańcuchowe polireakcje anionowe, kationowe i koordynacyjne prowadzone są zwykle w rozpuszczalniku zarówno w układzie homofazowym jak i heterofazowym. Polimeryzacje stopniowe przeprowadza się w rozpuszczalniku (otrzymywanie żywic) jak i w bloku (otrzymywanie włókien, pianek poliuretanowych).

15.5. OZNAKOWANIA TWORZYW

Dla wszystkich rodzajów tworzyw zamiast nazw chemicznych stosuje się skróty literowe. Używa się ich zarówno w piśmiennictwie, jak i oznakowaniu wyrobów gotowych, co ułatwia identyfikację tworzyw w przypadku klejenia lub segregację przy powtórным przetwarzaniu.

Sposoby oznakowania tworzyw regulują normy:

- PN-EN ISO 1043-1:2004 Tworzywa sztuczne. Symbole i skróty nazw. Polimery podstawowe i ich cechy charakterystyczne.

- PN-EN ISO 11469:2003 Tworzywa sztuczne. Identyfikacja rodzaju tworzywa i znakowanie wyrobów z tworzyw sztucznych.

Oznaczenie skrótów nazw wybranych tworzyw sztucznych.

TS Tworzywo sztuczne, **TWS** Tworzywo wzmocnione włóknem szklanym, **ABS** Kopolimer akrylonitryl / butadien /styren, **AP** Aminoplasty, **EP** Epoksydy (żywice epoksydowe), **FP** Fenoplasty (tworzywa fenolowe), **PA** Poliamidy, **PC(PW)** Poliwęglany, **PE** Polietylen, **PET** Poli(tereftalan etylenowy), **PMMA** Poli(metakrylan metylu), **PP** Polipropylen, **PS** Polistyren, **PUR** Poliuretany, **PVC(PCW)** Poli(chlorek winylu), **SI** Silikony.

15.6. WYBRANE POLIMERY CZĘSTO STOSOWANE W TECHNICIE

W tabeli 15.1 pokazany jest podział polimerów w zależności od sposobu otrzymywania i właściwości przetwórczych.

Tabela 15.1. Polimery syntetyczne – podział w zależności od mechanizmu reakcji otrzymywania i właściwości przetwórczych.

POLIMERY SYNTETYCZNE				
POLIMERY ADDYCYJNE	POLIMERY KONDENSACYJNE			
	Polikondensaty		Poliaddukty	
Termoplastyczne	Utwardzalne	Termoplastyczne	Utwardzalne	Termoplastyczne
polichlorek winylu polietylen polipropylen poliizobutylen polistyren polimetakrylan metylu polioctan winylu poliakrylonitryl	żywice fenolowe żywice mocznikowe żywice melaminowe nienasycone poliestry silikony	poliamidy poliwęglany poliestry liniowe polisiarczki	żywice epoksydowe poliuretany usieciowane	poliuretany

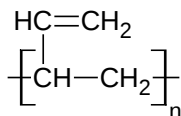
15.6.1 Elastomery

Elastomery to głównie wszystkie kauczuki syntetyczne.

POLIBUTADIEN (PB, PBA)

Otrzymywany w wyniku polimeryzacji butadienu, stosowany do produkcji kauczuku syntetycznego.

W trakcie polimeryzacji powstają mery, które w zależności od warunków prowadzenia reakcji, mogą występować w różnych konfiguracjach i proporcjach co znacząco zmienia właściwości tego polimeru.



Polibutadien(1,2)

Właściwości: odporny na wysoką temperaturę, nieprzepuszczalny dla wody, elastyczny w szerokim zakresie temperatur, wytrzymały na rozciąganie, palny (wydziela się gryzący dym). Pod względem właściwości jest zbliżony do kauczuku naturalnego (zawierającego wyłącznie izomer cis), który został wyparty przez polimer syntetyczny w latach 30-tych XX w.

Zastosowanie: sztuczna guma (uszczelki, opony, artykuły gospodarstwa domowego, itd.), elastyczne żele, farby lateksowe, elastyczne tkaniny, liny, kleje.

POLICHLOROPREN (NEOPREN)

Neopren, nazwa handlowa kauczuku syntetycznego otrzymywanego w wyniku polimeryzacji emulsyjnej chloroprenu (2-chlorobuta-1,3-dien). Oficjalnie jest to nazwa handlowa należąca od 1931 r. do amerykańskiego koncernu chemicznego DuPont.

Właściwości: Wykazuje większą odporność na oleje i inne rozpuszczalniki organiczne, niż kauczuki polibutadienowe, palny, samo gasnący, wolniej ulega starzeniu.

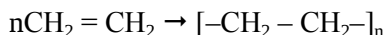
Zastosowanie: Neopren wykorzystuje się do produkcji klejów neoprenowych, np. butaprenu. Z mieszanek neoprenowych poddanych procesowi wulkanizacji otrzymuje się tworzywa podobne do gumy, przy czym neopren wulkanizuje się nie siarką (jak w przypadku kauczuków tradycyjnych), lecz tlenkami cynku lub magnezu. Produkowane z nich są elementy armatury laboratoryjnej i przemysłowej, jak np. uszczelki, węże laboratoryjne, przyssawki itp. Wykorzystuje się je również do produkcji tkanin podgumowanych (np. do łodzi pneumatycznych). Zmodyfikowany neopren stosuje się też do produkcji skafandrów nurkowych, odzieży ochronnej do uprawiania sportów wodnych i opasek rehabilitacyjnych. Poddaje się go wówczas obróbce, w wyniku której uwiecznione zostają w jego strukturze pęcherzyki gazu. Tak spieniony neopren stanowi dobrą, elastyczną ochronę termiczną. **Crash neopren** – to neopren w arkuszach, poddany powtórnemu sprasowaniu.

15.6.2. Plastomery polimeryzacyjne addycyjne

POLIETYLEN (PE)

W zależności od metody otrzymywania rozróżnia się dwa podstawowe typy polietylenu: **niskociśnieniowy** (LDPE) o małej gęstości i **wysokociśnieniowy** (HDPE) o dużej gęstości.

Otrzymywany jest przez polimeryzację etylenu:



Polietylen wysokociśnieniowy jest otrzymywany z etylenu w fazie gazowej pod ciśnieniem 180-250 MPa i w temperaturze 200-250°C. Katalizatorami są nadtlenki lub wodoronadtlenki organiczne.

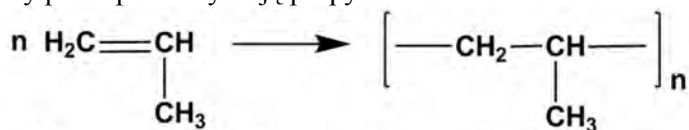
Polietylen niskociśnieniowy produkowany jest na skalę przemysłową od połowy lat pięćdziesiątych dzięki zastosowaniu katalizatorów Zieglera - Natty. Umożliwiają one prowadzenie reakcji polimeryzacji w fazie ciekłej w temperaturze 50-70°C pod ciśnieniem normalnym lub nieco podwyższonym (0,3-0,5MPa). Polietylen niskociśnieniowy, o budowie liniowej, ma lepsze właściwości mechaniczne i cieplne od wysokociśnieniowego, lecz jednocześnie gorsze właściwości elektryczne wynikające z pozostałości katalizatora metalo-organicznego w polimerze. Przetwórstwo i zastosowanie obu typów polietylenu jest podobne.

Właściwości: termoplastyczny, giętki, woskowaty, przezroczysty, odporny na działanie roztworów kwasów, zasad i soli oraz niską temperaturę. Polietylen jest tworzywem o bardzo dużej udarności, która zmniejsza się w niskich temperaturach. W temperaturze -120°C tworzywo to przechodzi w stan szklisty i wtedy udarność jego gwałtownie maleje. Nie chłonie wilgoci. Folia z polietylenu nie przepuszcza wody ale łatwo przenikają przez nią składniki powietrza tlen i azot.

Zastosowanie: folie, opakowania, zabawki, materiały izolacyjne, artykuły gospodarstwa domowego. Ze względu na niską cenę i łatwość przeróbki polietylen posiada wszechstronne zastosowanie również jako izolator elektryczny. Zakres stosowalności cieplnej od 200 do 340 K (-70° do 70°C).

POLIPROPYLEN (PP)

Otrzymywany przez polimeryzację propylenu:

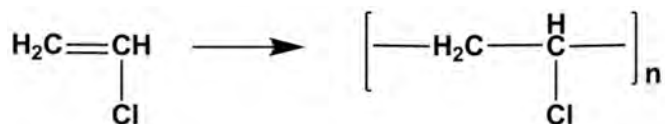


Właściwości: termoplast, palny, bezbarwny, bezwonny, niewrażliwy na działanie wody, odporny na działanie kwasów, zasad i soli oraz rozpuszczalników organicznych.

Zastosowanie: przewody do wody i cieczy agresywnych, zbiorniki zderzaki, części karoserii, butelki, pojemniki, folie, opakowania, zabawki, materiały izolacyjne, artykuły gospodarstwa domowego. Ma wyższy niż polietylen stopień krystaliczności i inny zakres stosowności cieplnej od 270 do 370 K (0 do 100°C). Odporność chemiczna i dobre właściwości mechaniczne sprawiły, że polipropylen obok innych zastosowań jest obecnie szeroko stosowany do wyrobu części w przemyśle motoryzacyjnym (np. zderzaki samochodów osobowych). Wypiera ABS, gdyż nadaje się dobrze do powtórnego przerobu (**recyklingu**). Bywa stosowany również w postaci włókna.

POLICHLOREK WINYLU (PVC)

Otrzymywany przez polimeryzację chlorku winylu:



Tworzywa sztuczne wytwarzane z polichlorku winylu spotykane są w handlu w dwu zasadniczych postaciach jako:

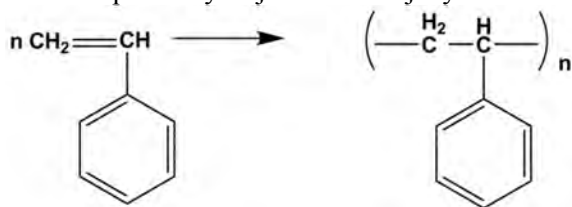
- PCW twardy (zwany winidurem),
- PCW miękki.

Właściwości: termoplast, wytrzymały mechanicznie, odporny na działanie wielu rozpuszczalników organicznych. Samogasnący. W celu zmniejszenia kruchości w niskich temperaturach dodaje się do niego substancje modyfikujące (plastyfikatory).

Zastosowanie: wykładziny podłogowe, stolarka drzwiowa i okienna, rury, materiały elektroizolacyjne, artykuły gospodarstwa domowego, jako igelit stosowany do pokrywania skoczni i stoków narciarskich, dobry izolator, stosowany szeroko w elektrotechnice jako osłona przewodów. Służy do wyrobu: kształtek, rur, węży, folii i sztucznej skóry, (folia PVC i sztuczna skóra przepuszczają niewielkie ilości pary wodnej).

POLISTYREN (PS)

Otrzymywany na drodze polimeryzacji rodnikowej styrenu:



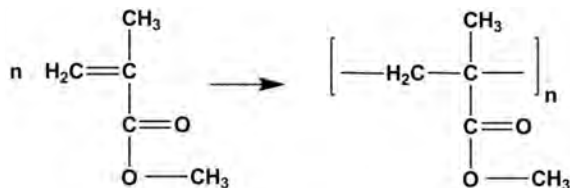
Właściwości: termoplastyczny, bezbarwny, twardy, kruchy. Polistyren S (niskoudarowy) – przezroczysty, bardzo dobry izolator ale kruchy. Jest często

kopolimeryzowany z innymi tworzywami (polistyren wysokoudarowy) podwyższającymi wytrzymałość mechaniczną.

Zastosowanie: sztuczna biżuteria, szczoteczki do zębów, elementy zabawek, pudełka do płyt CD a także kubki, talerze, miednice, grzebienie, guziki, skrzynki, opakowania (również do żywności), jako kopolimery z akrylonitrylami i butadienami (ABS-akrylonitrylo-butadieno-styren) – części samochodowe. Odpowiednio przygotowane tworzywa polistyrenowe nadają się do wyrobu kafelków do wykładania ścian, do pokrywania półek i stołów, a także do krycia dachów. Po spienieniu (styropian) stosowany jest powszechnie w budownictwie jako materiał termoizolacyjny oraz do płyt izolacyjnych i dźwiękochłonnych, opakowań.

POLIMETAKRYLAN METYLU (PMMA) TZW. PLEXI

Otrzymywany w reakcji:



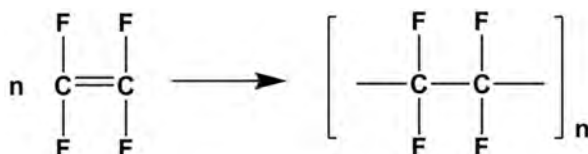
Najpopularniejszy wśród polimerów pochodnych kwasu akrylowego.

Właściwości: termoplast o wysokiej przezroczystości, odporny na działanie ultrafioletu, odporny mechanicznie. Dobry izolator, odporny mechanicznie ale dość kruchy.

Zastosowanie: płyty plexiglasowe, pręty, guziki, okna samolotów, światłowody, zadaszenia, świetliki, elewacje, ekrany akustyczne (autostrady), łóżka opalające (solaria). Polimery akrylowe są bazą do produkcji nowoczesnych wodnych lakierów emulsyjnych (bez rozpuszczalników organicznych).

POLITETRAFLUOROETYLEN (PTFE) – TZW. TEFLON

Otrzymywany na drodze polimeryzacji emulsyjnej w postaci proszku:



Właściwości: nietopliwy, odporny na ciepło, na działanie odczynników chemicznych i rozpuszczalników, posiada dobre właściwości dielektryczne, niski współczynnik tarcia, obojętny fizjologicznie. Bardzo odporny chemicznie. Może pracować do temperatury 530K (260°C), jest samosmarujący ale płynie pod większymi obciążeniami mechanicznymi. Dobry izolator ciepła i dielektryk.

Zastosowanie: smary, elementy uszczelniające, powłoki nieprzywierające (antyadhezyjne), antykorozyjne, powlekanie ubrań ochronnych dla straży pożarnej i ratownictwa chemicznego, elementy urządzeń stosowany w przemyśle chemicznym, medycznych, części maszyn (łożyska). Płyty, kształtki i powłoki powstają przez prasowanie i wygrzewanie proszku z PTFE.

15.6.3. Polimery kondensacyjne

ŻYWICE FENOLOWE CZYLI FENOPLASTY (CF)

Żywice fenolowe należą do najwcześniej odkrytych związków wielkocząsteczkowych powstających w reakcji polikondensacji. Jedną z metod ich otrzymywania jest działanie aldehydu mrówkowego na fenol. Tworzą się wówczas usieciowane przestrzennie polimery, które są głównym składnikiem polikondensacyjnym tworzyw sztucznych zwanych fenoplastami (bakelit). Reakcja w rozdziale Polikondensacja.

Ponieważ fenol zawiera aktywne centra w pierścieniu aromatycznym w położeniach orto, meta i para, to polimeryzacja może przebiegać i w innych kierunkach i tworzą się struktury polimeryczne usieciowane przestrzennie.

Właściwości: duroplasty, niepalne, nietopliwe, nierozpuszczalne, o niskim przewodnictwie elektrycznym, słabej przewodności cieplnej, odporne chemicznie. Wykazują dobre właściwości izolacyjne oraz odporność mechaniczną i termiczną. Utwardza się je termicznie w procesie, który jest nieodwracalny.

Zastosowanie: najczęściej stosowany jako bakelit do obudowy aparatów telefonicznych, radiowych i fotograficznych, do produkcji okładzin ciernych hamulców i sprzęgieł, jako dodatki do lakierów, klejów. Fenoplasty (w kolorze czarnym lub brązowym) stosowane są do wytwarzania klejów (do płyt wiórowych) i elementów izolacyjnych.

AMINOPLASTY (AP)

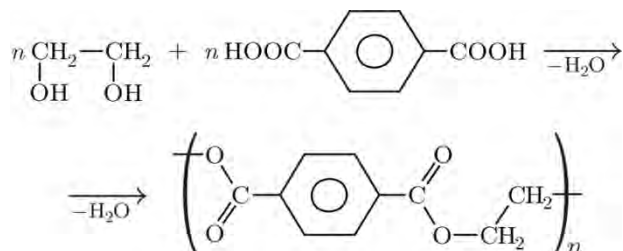
Podobny jak wyżej mechanizm ma reakcja otrzymywania **żywic melamino-formaldehadowych** oraz **żywic mocznikowo-formaldehadowych**. Przez polimeryzację kondensacyjną otrzymuje się aminoplasty z mocznika lub melaminy z formaldehydem.

Właściwości: duroplasty, bezwonne, bezbarwne, odporne na działanie wody i rozpuszczalników organicznych, posiadają dobre własności elektroizolacyjne, odporność cieplną do 120°C.

Zastosowanie: laminaty dekoracyjne, artykuły AGD. Z aminoplastów (białych lub lekko żółtych) produkuje się galanterię elektrotechniczną. Dawniej szeroko stosowane, obecnie wypierane przez tworzywa termoplastyczne oraz akrylowe.

POLIELSTRY (UP)

Tworzywa poliestrowe – są to połączenia zawierające w łańcuchu wiązanie estrowe —CO—O— . Powstają one w wyniku polikondensacji alkoholi dwuwodorotlenowych z kwasami dikarboksylowymi lub ich estrami. Najbardziej znanym poliestrem liniowym jest politereftalan etylenu (**PET**) otrzymywany z kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego wg reakcji:

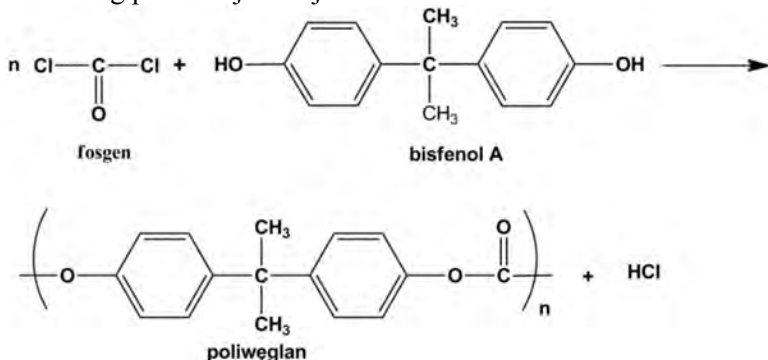


Właściwości: najszerszej stosowany – PET – termoplast, o wysokiej krystaliczności, wytrzymały mechanicznie, odporny na działanie wody, kwasów, część rozpuszczalników organicznych. Podczas spalania produktów wytworzonych z PET wytwarzają się duże ilości silnie toksycznych dioksyn.

Zastosowanie: produkcja naczyń, butelek, opakowań, niewielkich kształtek, włókna (elana, polartec – polar), sztuczne futra. Jako spoiwo żywiczne w materiałach kompozytowych. Termoplastyczne liniowe poliestry stosowane są do wyrobu włókien (elana), folii (Mylar®) i opakowań. Poliestry chemo-utwardzalne wytwarza się jako żywice poliestrowe (UP), które następnie poddaje się chemoutwardzaniu (sieciovaniu). Sieciowanie polega na utworzeniu wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami polimerów liniowych a prowadzi się je przy użyciu utwardzaczy. Poliestry takie znajdują szerokie zastosowanie do wyrobu lakierów i laminatów.

POLIWĘGLANY (PC)

Otrzymywane są przez polikondensację fosgenu (dawny gaz bojowy) i di fenolanów wg poniższej reakcji:

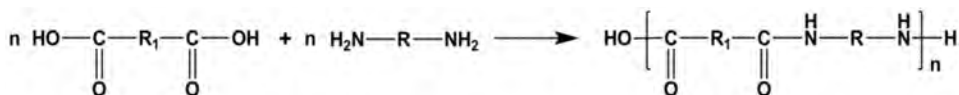


Właściwości: Przezroczysty lub lekko żółty. Przezroczyste termoplasty posiadają bardzo dobre własności mechaniczne (udarność, odporność na ściskanie), odporne są na znaczne różnice ciśnień. Bardzo dobre właściwości mechaniczne (kowalne). Temperatura użytkowania 170 - 400K (od – 100 do 130°C). Trudny w przetwórstwie ze względu na wysoką temperaturę przetwarzania 570K (300°C), ale jest poszukiwany na rynku.

Zastosowanie: warstwy uodparniające szklane szyby na stłuczenie, czy przestrzelenie, szyby w batyskafach, samolotach, hełmach astronautów, kierowców rajdowych, butelki dla niemowląt, płyty CD, DVD. Stosowany na obudowy w sprzęcie wojskowym, nietłukące szyby kuloodporne i różne osłony np. tarcze policyjne.

POLIAMIDY (PA)

Otrzymywane z aminokwasów lub kwasów dikarboksylowych i diamin:

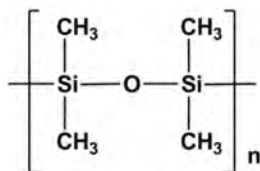


Właściwości: termoplastyczne, rozpuszczalne w kwasach i fenolach, mogą zaabsorbować do kilku procent wody, bardziej twarde i trudniej topliwe niż poliestry. Wykazują dużą twardość i odporność na ścieranie. Dają się łatwo wyciągać w nić o dużej wytrzymałości.

Zastosowanie: najczęściej stosowany jako nylon do produkcji pończoch, rajstop, sieci rybackich, spadochronów, lin, poduszek powietrznych, szczoteczki do zębów, wykładzin dywanowych, strun gitarowych, kevlaru (materiału stosowanego w kamizelkach kuloodpornych, kaskach i hełmach ochronnych, trampolinach, kablach światłowodowych). Stosowany do wyrobu kół zębatych i innych elementów trących.

SILIKONY (SI)

Łańcuchy polimeru łączone pomiędzy sobą w procesie wulkanizacji zawierają na przemian atomy tlenu i krzemu np.:



Właściwości: żywice, zależnie od stopnia usieciowania, przypominają w konsystencji żele, albo są litymi elastomerami. Przez zmianę podstawników

przy atomie krzemu można modyfikować właściwości otrzymanych polimerów nadając im np. elastyczność w niskich temperaturach. Polimer jest odporny na temperatury do 473K (200°C).

Zastosowanie: oleje, smary, pasty, kauczuki, żywice, folie, środki hydrofobowe, materiały elektroizolacyjne, środki do impregnacji tkanin, hydrożele stosowane jako implanty tkanek miękkich. Tworzywa tego typu mogą być również wytwarzane jako usieciowane przestrzennie i w tej postaci używa się ich do wyrobu lakierów.

15.6.4. Tworzywa poliaddycyjne

POLIURETANY (PUR, PU) – termoplastyczne lub utwardzalne

Poliuretany to polimery powstające w wyniku poliaddycji, wielofunkcyjnych izocyjanianów z aminami i alkoholami. Cechą wyróżniającą poliuretany od innych polimerów jest występowanie w ich głównych łańcuchach charakterystycznych ugrupowań uretanowych [—O—CO—NH—].

Polimeryzując diole z triizocyjanianami otrzymać można polimery usieciowane przestrzennie. Szczególne znaczenie mają poliuretany spienione (pianki sztywne lub elastyczne), które dzięki dużej odporności na starzenie, małej gęstości i słabemu pochłanianiu wody stosuje się jako materiały termoizolacyjne. Do syntezy pianek poliuretanowych stosuje się prawie wyłącznie aromatyczne izocyjaniany. Reakcję tę prowadzi się zwykle w temperaturze pokojowej przyspieszając ją dodatkowo katalizatorami, którymi najczęściej są trzeciorzędowe aminy.

Właściwości: duroplasty, odporne na działanie wody, czynników atmosferycznych, olejów, smarów, rozpuszczalników organicznych, rozcieńczonych kwasów i zasad, dobre izolatory ciepła i elektryczności, wykazują lepszą wytrzymałość mechaniczną niż kauczuki oraz lepsze wskaźniki elastyczności i wydłużenia. Są łatwiej topliwe od poliamidów dzięki czemu łatwiej się je przetwarza, ale mają też mniejszą odporność mechaniczną.

Zastosowanie: produkcja włókien elastycznych typu lycry i elastanu, przemysł meblarski (gąbki tapicerskie i materacowe), samochodowy (gąbki tapicerskie, sztywne pianki do zderzaków, elementów wystroju wnętrza i amortyzatorów), obuwniczy i tekstylny (podeszwy, tkaniny z podszewkami gąbczastymi, tkaniny ociepleniowe), gąbki do kąpieli, materiały izolacyjne, kity uszczelniające, spoiwa, kleje. Ilościowo najważniejszym zastosowaniem poliuretanów są niewątpliwie pianki.

ŻYWICE EPOKSYDOWE (EP)

Otrzymywane z epichlorohydryny i difenoli są żywicami chemo-utwardzalnymi.

Właściwości: guma (brunatne, plastyczne ciało stałe) – odporna na wysoką temperaturę, nieprzepuszczalna dla wody, elastyczna w szerokim zakresie temperatur, wytrzymała na rozciąganie, palna (wydziela się gryzący dym), pod wpływem światła ulega procesowi starzenia; ebonit – duroplast, twardy, kruchy, dobry izolator ciepła i elektryczności, odporny na działanie czynników chemicznych.

Zastosowanie: guma – uszczelki, opony, zabawki, artykuły gospodarstwa domowego, sprzęt sportowy, sprzęt medyczny, elastyczne tkaniny, liny, kleje; ebonit – skrzynki akumulatorowe, wykładziny ochronne i antykorozyjne, ustniki do fajek, drobny sprzęt elektrotechniczny, części aparatury chemicznej, materiał izolacyjny w przemyśle elektrotechnicznym, chemicznym i radiotechnice.

POLISACHARYDY (WIELOCUKRY)

Ogólny wzór wielocukrów to $C_n(H_2O)_n$. Powstaje wskutek łączenia się monosacharydów $C_5H_{10}O_5$ (ryboza) lub $C_6H_{12}O_6$ (glukoza, fruktoza, galaktoza) za pomocą wiązania glikozydowego (mostka tlenowego $-O-$).

Do polisacharydów należą skrobia (materiał zapasowy roślin, gromadzony w owocach, nasionach, korzeniach, liściach, bulwach, rdzeniu łodygi i kłaczach), celuloza (drewno, słoma, bawełna, juta), glikogen (materiał zapasowy tkanek zwierzęcych i ludzkich, gromadzony w wątrobie i tkance mięśniowej), chityna (budulec pancerzy owadów i skorupiaków).

Zastosowanie: Z celulozy produkuje się papier, kleje, lakiery, celofan, błony fotograficzne i sztuczny jedwab. Octan celulozy służy do wyrobu błon fotograficznych, tworzyw sztucznych, lakierów i włókien. Skrobia i jej pochodne ma zastosowanie w przemyśle włókienniczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, papierniczym, tekstylnym oraz do produkcji klejów.

BIALKO (POLIPEPTYDY)

Poliptydy to spolimeryzowane aminokwasy glicyna, cysteina, fenyloalania. Białka to podstawowe, wielocząsteczkowe składniki wszystkich organizmów żywych, zbudowane z aminokwasów połączonych wiązaniami peptydowymi. Białka utrzymują strukturę organizmów żywych i biorą udział we wszystkich procesach w nich zachodzących.

Właściwości: Białka, ze względu na ich funkcje biologiczne dzieli się na enzymy, transportowe (hemoglobina, albumina), strukturalne (kolagen, elastyna, keratyna), odpornościowe (globulina), biorące udział w skurczach mięśni (miozyna), błony komórkowe, hormony (insulina, oksytocyna), toksyny (jad węża).

Zastosowanie: przemysł spożywczy, medycyna.

15.7. TWORZYWA SZTUCZNE – GOSPODARKA EKOLOGICZNA

Polimery mają wiele cech charakterystycznych i cennych właściwości technologicznych, jak termo-stabilność oraz dobra przetwarzalność. Dlatego często są niezastąpionym materiałem w różnych dziedzinach techniki. Są stosowane jako materiały konstrukcyjne, włóknotwórcze, adhezyjne, powłokowe, termo- i elektroizolacyjne oraz kauczukopodobne. Wadą większości polimerów, ograniczającą ich stosowanie jako materiałów konstrukcyjnych, jest ich mała sztywność i odporność na pękanie oraz ograniczony zakres temperatury długotrwałego użytkowania.

Wymagania dotyczące przenoszenia obciążeń przez materiały są dość rygorystyczne; dlatego wybór polimeru do danego rodzaju konstrukcji musi być poprzedzony dokładną analizą jego wszystkich właściwości fizycznych. Polimery o właściwościach materiałów konstrukcyjnych są zaliczane do grupy tzw. polimerów inżynierskich (ang. *engineering plastics*) lub specjalnych. Doskonałymi materiałami konstrukcyjnymi są polimery modyfikowane najczęściej różnymi napełniaczami wzmacniającymi, znane jako kompozyty polimerowe.

Produkcja polimerów i tworzyw sztucznych w świecie rozwija się dynamicznie; znanych i dostępnych jest ponad 1000 różnych gatunków i rodzajów tych materiałów. Objętościowo stanowią one ponad połowę światowej produkcji stali. Zużycie roczne tworzyw sztucznych w świecie w latach 90-tych wyniosło 90 mln t, a wg najnowszych prognoz w 2020 r. osiągnie wartość przeszło 120 mln t.

Równie dynamicznie rozwija się produkcja drugiego podstawowego składnika tworzyw sztucznych i kompozytów – napełniaczy wzmacniających, zwłaszcza różnego rodzaju włókien.

W coraz większym asortymencie produkuje się gotowe mieszanki i stopy polimerowe; w tej produkcji zachodzą szybkie zmiany zarówno pod względem technicznym, jak i ekonomicznym. Według różnych źródeł mieszanki i stopy polimerowe stanowią 30% wag. wszystkich stosowanych w świecie tworzyw sztucznych. Jest to możliwe do osiągnięcia dzięki postępowi w zakresie automatyzacji i robotyzacji procesów przetwórczych, ulepszenia urządzeń technicznych oraz opracowaniu nowych metod, np. przetwarzania reaktywnego.

Dynamiczny rozwój produkcji polimerów jest wynikiem m.in. ich konkurencyjnej ceny w porównaniu z innymi materiałami konstrukcyjnymi oraz korzystnego eko-bilansu. Wytwarzanie i stosowanie tworzyw sztucznych jest związane z mniejszym zużyciem energii w porównaniu z materiałami klasycznymi, takimi jak metale, papier czy szkło. Technologie tworzyw sztucznych są bardziej ekologiczne niż wspomniane wcześniej materiały (mniej emitują szkodliwych gazów, jak CO, SO₂ i NO_x) oraz mają mniejszy udział w zanieczyszczaniu wód (ścieki). Średni koszt wytworzenia jednostki objętościowej polimerów jest przeszło 10-krotnie mniejszy niż stali lub żeliwa.

Pomimo dość dużego postępu w dziedzinie wytwarzania nowych rodzajów polimerów i kompozytów polimerowych, w dalszym ciągu trwają intensywne badania w zakresie chemii i fizykochemii oraz technologii polimerów, mające na celu znalezienie metod otrzymywania polimerów o coraz lepszych właściwościach oraz nowych materiałów polimerowych o optymalnych właściwościach przy minimalnych kosztach. Ponadto jest bardzo ważne poznanie zależności między budową chemiczną polimerów a ich strukturą molekularną oraz właściwościami mechanicznymi. Nowym aspektem ważnych badań, np. w nanotechnologii, jest poznanie roli procesów zachodzących we fragmentach struktury mniejszej niż 100 nm.

Innym problemem wymagającym rozwiązania jest sposób zagospodarowania zużytych polimerów i kompozytów, tzw. **recykling** (rys.15.9.).



Rys 15.9. Recykling tworzyw sztucznych

W rozumieniu ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 roku o odpadach, recykling to taki odzysk, który polega na powtórным przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w odpadach w procesie produkcyjnym w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu. W większości przypadków odpady z tworzyw sztucznych trafiają na wysypiska śmieci, jednak ze względu na ich długi czas degradacji utrzymywanie ich na składowiskach jest niekorzystne. Nadzieją na poprawę sytuacji jest wzrost recyklingu odpadów tworzyw sztucznych. Przyniesie on korzyści ekonomiczne i ekologiczne.



Fot.15.1. Odpady polimerowe przygotowane do recyklingu energetycznego

15.8. BADANIE TWORZYW SZTUCZNYCH

Badanie tworzyw sztucznych jest dziedziną bardzo rozległą, gdyż materiały te występują w różnych postaciach fizycznych - jako ciecze (żywice polimerowe) jako tworzywa o różnym stopniu plastyczności oraz jako tworzywa stałe (tworzywa konstrukcyjne), nieraz o bardzo dużej twardości.

Każda z tych postaci wymaga odpowiednich metod badania. Najczęściej rozpatruje się takie właściwości jak: przetwórcze, mechaniczne, cieplne, elektryczne. Specjalne metody stosuje się do badania gotowych wyrobów, takich jak płyty podłogowe, listwy wykończeniowe, rury kanalizacyjne i wodne. Doczekały się one opracowania metod badawczych od wielu lat znormalizowanych.

Dzięki badaniom przeprowadzonym na tej samej aparaturze i taką samą metodą można porównać różne tworzywa i dobierać materiały o optymalnych cechach potrzebnych do danego rozwiązania technicznego.

Do metod wstępnych badania tworzyw sztucznych należy analiza jakościowa w celu określenia polimeru, który stanowi główny składnik analizowanego tworzywa.

Tok postępowania zmierzający do identyfikacji tworzyw sztucznych:

- I. ocena wyglądu zewnętrznego:
 - barwa,
 - przezroczystość,
 - rodzaj powierzchni (gładka/chropowata),
- II. ocena podstawowych właściwości mechanicznych:
 - odkształcalność,
 - odporność na zarysowania,
- III. oznaczanie gęstości,
- IV. ocena odporności na czynniki chemiczne,
- V. próba palności/próba płomieniowa.

15.9. ZADANIE DOŚWIADCZALNE - IDENTYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

Celem ćwiczenia jest wykonanie wstępnych badań jakościowych tworzyw sztucznych w celu określenia rodzaju polimeru, który stanowi zwykle główny składnik analizowanego tworzywa.

Tok postępowania zmierzający do identyfikacji tworzyw sztucznych:

- a) Ocena wyglądu zewnętrznego (Tabela nr 15.2.):
 - przezroczystość,
 - barwa,
 - rodzaj powierzchni (gładka/chropowata),
- b) Ocena podstawowych właściwości mechanicznych:
 - odkształcalność,
 - odporność na zarysowania,
 - przynależność do grupy tworzyw termoplastycznych lub termoutwardzalnych,
- c) Oznaczanie gęstości,
- d) Próba palności - analiza płomieniowa,
 - zachowanie się tworzywa w otwartym ogniu, wygląd, zapach
 - zachowanie się tworzywa podczas ogrzewania w probówce – odczyn produktów rozkładu termicznego,
- e) Ocena odporności na czynniki chemiczne, oddziaływanie na tworzywo rozpuszczalników organicznych, wody oraz roztworów kwasów, zasad i soli.
- f) W badaniach profesjonalnych prowadzi się analizę systematyczną oraz określa się skład chemiczny próbek.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Identyfikacja próbki tworzywa

Podstawowe informacje zawarte są w tabeli nr 15.2.

1) Ocena wyglądu zewnętrznego

Badaną próbkę tworzywa należy ocenić wzrokowo i określić jej twardość przez testowanie stalowym rylcem. Przesunąć ostrze rylca po powierzchni tworzywa i określić stopień zadrapania. Pomocną w ocenie twardości tworzywa jest próba wbicia rylca na głębokość ok. milimetra. Zadrapanie o gładkich brzegach i łatwość wbicia ostrza rylca świadczy, że tworzywo jest termoplastyczne. Zadrapanie o poszarpanych brzegach i twarde tworzywo (trudne wbicie rylca) świadczy, że jest to tworzywo termoutwardzalne.

2) Zakwalifikowanie tworzywa do grupy termoplastycznych lub termoutwardzalnych.

Próbkę tworzywa ująć pęsetą i zbliżając ostrożnie do bocznej części płomienia palnika ogrzewać, tak by nie spowodować jego zapalenia lub rozkładu. Po ogrzaniu przeprowadzić próbę odkształcenia za pomocą szczypiec.

Tworzywo termoplastyczne po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury łatwo się deformuje pod działaniem siły, termoutwardzalne zachowuje natomiast swój pierwotny kształt.

Jeżeli stwierdzimy, że próbka mięknie i ulega deformacji, podgrzewamy ją mocniej i próbujemy wyciągnąć z tworzywa nić. Z tworzyw termoplastycznych (używanych do wyrobu włókien) wyciągnięta nić jest bardzo cienka jak pajęczyna.

3) Ocena zachowania tworzywa w płomieniu.

Próbkę tworzywa sztucznego ogrzewa się bezpośrednio w płomieniu palnika i obserwuje zachowanie tworzywa, intensywność palenia oraz barwę i wygląd płomienia. Określa się ponadto, z zachowaniem środków ostrożności, zapach gazowych produktów rozkładu. W przypadku tworzywa w postaci proszkowej lub drobnego granulatu ogrzewa się drucik w płomieniu, zanurza w próbce tworzywa powodując jego „oblepienie” i w takiej postaci drucik wprowadzamy do płomienia.

4) Palność próbki

Brzeg tworzywa trzymanego w pęsecie wprowadzić do bocznej części płomienia palnika.

Obserwować sposób spalania w płomieniu i poza płomieniem – porównać charakterystykę polimerów, opisaną w tabeli.

- tworzywo:
 - niepalne – nie pali się w płomieniu.
 - Samo gasnące – pali się w płomieniu i gaśnie po wyjęciu.
- płomień:
 - świecący – zewnętrzna część płomienia jest żółto-biała.
 - silnie kopący – widoczny czarny dym lub kłaczki sadzy.
- określić zapach powstający przy spalaniu:
 - ostry – formaldehydu, fenolu lub chlorowodoru.
 - słodkawy, mdlący – kwiatowy lub owocowy.

5) Gęstość

W tabeli nr 15.2. podana jest gęstość danego polimeru w stanie czystym.

Uwaga! Podczas obserwacji należy pamiętać, że właściwości tworzyw zależą w dużym stopniu od zawartości substancji wypełniających; bywa, że dokonywana obserwacja nie w pełni pokrywa się z opisem przedstawionym w tabelach.

Na podstawie obserwacji z badań tworzywa i po porównaniu z danymi w tabeli 15.2 oraz przeprowadzeniu prób porównawczych z próbkami wzorcowymi określić grupę, do której należy badany materiał polimeryczny.

Jeżeli zadanie identyfikacji jest trudne należy przeprowadzić próby dodatkowe: odczyn produktów rozkładu termicznego w próbkach lub zachowanie się tworzywa w rozpuszczalnikach.

Próby dodatkowe: porównać obserwacje z tabelą 15.3.

6) Ocena zachowania tworzywa podczas wolnego ogrzewania.

Do próbki włożyć kawałek tworzywa (ok. 0,5 g) i ostrożnie ogrzewać palnikiem. Podczas ogrzewania obserwować zachowanie się tworzywa i zbadać odczyn wydzielających się gazów, zbliżając do wylotu próbki papierek uniwersalny zwilżony wodą destylowaną. Próbę identyfikacji prowadzić, korzystając z tabeli 15.2

Tabela 15.2. Podstawowe informacje dotyczące właściwości wybranych grup polimerów

Lp	Polimer	Wygląd próbki	Gęstość [g/cm ³] ≈	Palność	Płomień	Zapach
1	2	3	4	5	6	7
1	Polietylen, Polipropylen (PE), (PP)	PE - mleczny, miękki tłusty w dotyku, PP- twardy, przeźr.	0.9	po zapaleniu pali się sam	świecący z niebieskim środkiem	łagodny, palonej świecy
2	Polichlorek winylu (PVC)	elastyczny, twardy lub miękki	1.4	w płomieniu palny poza płomieniem samogasnący	żółty, po brzegach zielony, białe dymy	ostry, duszący, chlorowodoru
3	Poli-metakrylan metylu (PMMA)	twardy, kruchy, łatwy do zadrapania	1.2	po zapaleniu pali się sam, obok części spalonej powstają bańki	świecący żółtawo, trzeszczący	Słodko - owocowy czosnku
4	Polistyren (PS)	twardy, kruchy, łatwy do zadrapania	1.1	po zapaleniu pali się dalej sam	świecący na żółto, silnie kopcący	mdły, słodko kwiatowy
5	Politetra-fluoroetylen (PTFE)	mleczny, miękki tłusty w dotyku	2.2	nie pali się, silnie ogrzany rozkłada się	—	—
6	poli-formaldehyd (POM)	mleczny, twardy, lekko tłusty w dotyku	1.4	po zapaleniu pali się dalej sam, kapie	świecący, niebieskawy, trzeszczący	ostry - formaldehydu
7	Poliwęglan (PC)	twardy, niemodyfikowany lekko żółty lub przezroczysty	1.2	w płomieniu pali się, zwęgla się tworząc pęcherze	świecący, kopcący	ostry, zbliżony do fenolu

1	2	3	4	5	6	7
8	Poliuretan (PU)	elastyczny	1.2	po zapaleniu pali się dalej sam	świeący	Charakterystyczny ostry,
9	Poliamid (PA)	miękki, tłusty w dotyku	1.1	zapalony pali się dalej sam, powstają bańki, topi się i można wyciągnąć nić.	świeący, niebieskawy z żółtym brzegiem	zapach palonego rogu, włosów
10	Żywica epoksydowa (EP)	twarda, koloru bursztynu, trudna do zarysowania	1.3	po zapaleniu pali się dalej sama	świeący, kopący	nieprzyjemny słodko ostry
11	Żywica poliestrowa (SP)	twarda, ciężka, biała rysa	1.3	po zapaleniu pali się dalej sama	świeący żółto	podobny do polistyrenu b. słodki
12	Aminoplasty (AP)	biały lub kremowy, trudny do zarysowania	1.3	nie pali się ale zwęglą i pęka, czysto białe brzegi nadpalonej próbki	—	rybi
13	Fenoplasty (FP)	czarny lub brązowy, twardy, rysa żółta	1.4	nie pali się lub pali się słabo, w płomieniu pęka	jeżeli pali się to płomień jest jasny i kopący	ostry zapach fenolu i formaldehydu
14	Silikony (SI)	elastyczny	1,3	w małym płomieniu bez zmian, w silnym biały osad	biały jasny płomień	
15	Octan celulozy (CA)	bezbarwny, termoplastyczny, odporny na zarysowanie	1,35	trudnopalny kapie	żółtawo zielony, z iskrami,	kwasu octowego i palonego papieru

7) Badanie rozpuszczalności tworzyw.

W małych zlewkach szklanych, zawierających po ok. 10 ml rozpuszczalników, umieścić próbki tworzyw. Przykryć naczynia szkiełkami zegarkowymi i odstawić, rozpuszczalność ocenić po 1 godzinie. Zestaw rozpuszczalników: woda, stężony kwas siarkowy, stężony kwas solny, alkalia, chlorek metylenu, chloroform, aceton, tri, octan etylu, alkohol etylowy, cykloheksanol, benzen lub toluen. Rozpuszczalność tworzyw przedstawiono w tabeli 15.3. Obserwacje porównać z załączonymi tabelami.

Na podstawie danych z obserwacji podczas badań tworzywa i po porównaniu ich z danymi w tabelach oraz przeprowadzeniu prób porównawczych z próbkami wzorcowymi określić grupę, do której należy polimer – makroskładnik badanego tworzywa.

Tabela 15.3. Zachowanie polimerów podczas ogrzewania i w rozpuszczalnikach

Nazwa polimeru	Odczyn wydzielanych gazów	Zachowanie w rozpuszczalnikach
Polietylen	obojętny	w temperaturze pokojowej nie rozpuszczalny, we wrzącym toluenie - wytrąca się po ochłodzeniu
Polipropylen	obojętny	w temperaturze pokojowej nie rozpuszczalny we wrzącym toluenie, wytrąca się po ochłodzeniu
Poli(chlorek winylu)	silnie kwaśny	rozpuszczalny w cykloheksanonie, i tetrahydrofuranie
Poli(metakrylan metylu)	obojętny lub lekko kwaśny	rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych
Polistyren	obojętny	łatwo rozpuszczalny w acetonie, CCl ₄
Poliwęglan	obojętny	rozpuszczalny w chlorku metylenu, cykloheksanonie, krezolu
Poliamid	alkaliczny	rozpuszczalny w stężonym kwasie mrówkowym, fenolu, kwasie solnym
Politetrafluoroetylen	silnie kwaśny	nie rozpuszczalny
Poliestry	obojętny	prawie nierozpuszczalny w acetonie
Poliuretany	alkaliczne	rozpuszczalne w chlorku metylu, dimetyloformamidzie i w fenolu na gorąco. usieciowane: rozpuszczają się tylko w dimetyloformamidzie, nie pęcznieją
Żywica fenolowa	obojętny	rozpuszczalny w stężonym ługu, etanolu, acetonie tylko w przypadku żywic
Tworzywa aminowe – melaminowe	alkaliczne	kleje rozpuszczalne w wodzie, często się wytrącają przy większym rozcieńczeniu
Żywica epoksydowa	obojętna lub słabo alkaliczna	nierozpuszczalne, nieco pęcznieją w ketonach i estrach
Octan celulozy	słabo kwaśny	odporny na działanie wody, olejów i tłuszczów, rozpuszczalny w acetonie.

Wzór sprawozdania:

IDENTYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

Nr	Cechy próbki	1	2	3
1.	Przeźroczystość			
2.	Gęstość			
3.	Elastyczność			
4.	Możliwość zarysowania			
5.	Termoplastyczność			
6.	Palność			
7.	Wygląd płomienia			
8.	Zapach			
9.	Próby dodatkowe:			
10.	Rodzaj polimeru (skrót nazwy)			
11.	Wzór chemiczny			
12.	Zastosowanie w budownictwie			

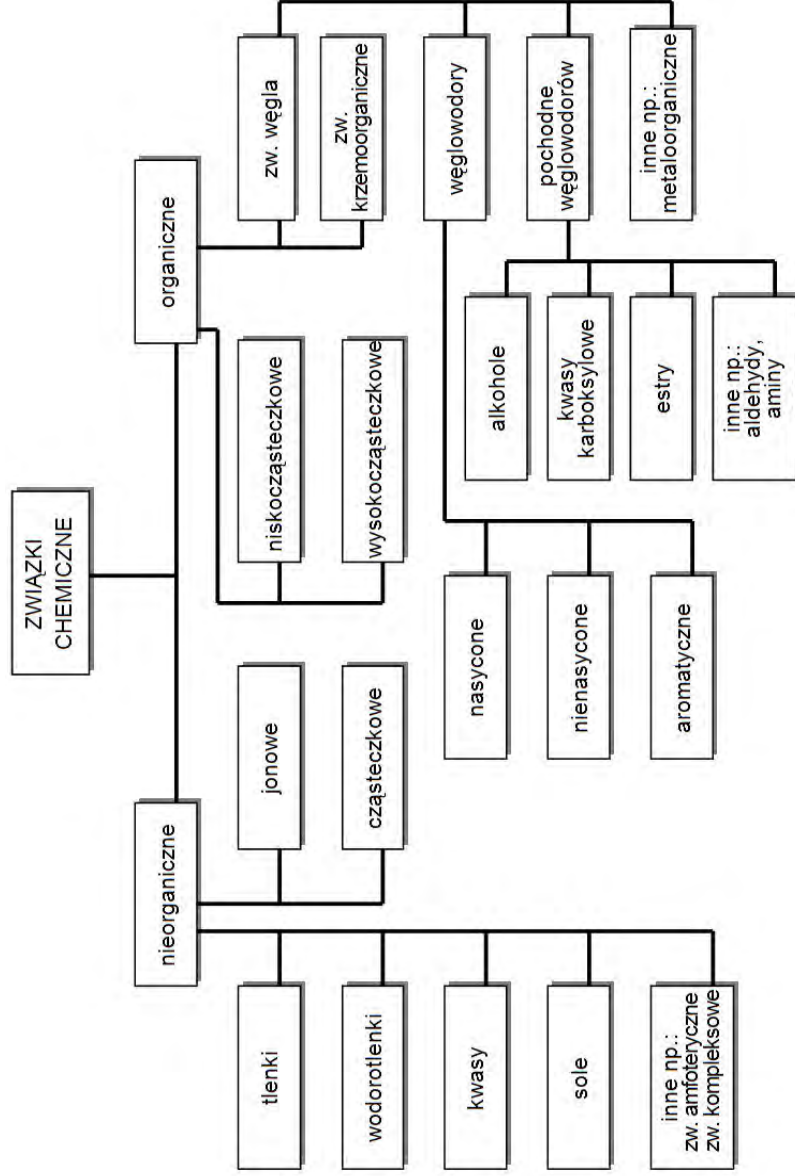
Tablica II. Najważniejsze stałe fizyczne

Nr	Nazwa stałej	Jedn.	Wartość stałej
1.	Liczba Avogadra	N	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
2.	Objętość molowa (gaz idealny w warunkach normalnych)	v_m	$22,41383 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
3.	Stała Plancka	h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
4.	Stała gazowa	R	$8,31441 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
5.	Stała Faradaya	F	$9,648456 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
6.	Ładunek elementarny (elektronu)	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
7.	Jednostka masy atomowej (j.m.a.)	$1u$	$1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
8.	Masa spoczynkowa elektronu	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
9.	Masa spoczynkowa protonu	m_p	$1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
10.	Masa spoczynkowa neutronu	m_n	$1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
11.	Stosunek mas proton-elektron	m_p/m_e	1836,15152
12.	Prędkość światła w próżni	c	$2,997924 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
13.	Stała grawitacyjna	G	$6,6720 \cdot 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2\text{kg}^{-2}$

Tablica III. Teorie kwasów i zasad

Teoria	Kwas	Zasada
Klasyczna Arrheniusa	Związek chemiczny, który w wodzie rozpada się (dysocjuje) na kationy wodorowe (H^+) oraz aniony reszt kwasowych.	Związek chemiczny, który w wodzie rozpada się (dysocjuje) na aniony wodorotlenowe (OH^-) oraz kationy metalu (lub NH_4^+).
Protonowa Brönsteda	Substancja, która oddaje protony (H^+)	Substancja, która przyjmuje protony (H^+)
Elektronowa Lewisa	Atom, cząsteczka lub jon, który przyjmuje parę elektronową, tworząc wiązanie koordynacyjne (akceptor).	Atom, cząsteczka lub jon, który oddaje parę elektronową, tworząc wiązanie koordynacyjne (donor).

Tablica IV. Podział związków chemicznych



Tablica V. Sposoby wyrażania stężeń

Stężenie	Równanie definicyjne	Jednostka
procent masowy	$\frac{m_x}{m_x + m_y} \cdot 100$	% mas.
część na milion	$\frac{m_x}{m_x + m_y} \cdot 1000000$	ppm
część na miliard	$\frac{m_x}{m_x + m_y} \cdot 1000000000$	ppb
stężenie molowe	$\frac{n_x}{v_{x+y}}$	M, mol/dm ³
stężenie normalne	$\frac{n_x}{Z \cdot v_{x+y}}$	wal/dm ³
stężenie molalne	$\frac{n_x}{m_y}$	mol/kg
stężenie masowo-objętościowe	$\frac{m_s}{v_{x+y}}$	g/dm ³ , g/cm ³ mg/cm ³
ułamek molowy	$\frac{n_x}{n_x + n_y}$	mol/mol

Tablica VI. Stałe dysocjacji, stopnie dysocjacji i pH roztworów elektrolitów

Związek	Stała dysocjacji	Stężenie [mol/dm ³]	Stopnie dysocjacji [%]				pH
			α_1	α_2	α_3	α_4	
NH ₃	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	10	0,13	-	-	-	12,1
		0,01	4,15	-	-	-	10,6
H ₂ S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$	0,1	0,077	0,001	-	-	4,1
		0,001	0,77	0,001	-	-	5,1
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	0,1	32,8	0,14	-	-	1,5
		0,001	94	0,8	-	-	3,0
H ₂ SO ₄	$K_1 = 1 \cdot 10^3$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	10	99	3,4	-	-	-1,0
		0,01	100	65	-	-	1,8
HNO ₂	$K = 2 \cdot 10^{-4}$	0,1	4,4	-	-	-	2,4
		0,001	35,8	-	-	-	3,4
H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	10	2,7	0,048	0,01	-	0,6
		0,1	23,9	0,16	0,018	-	1,6
		0,01	57	0,33	0,026	-	2,2
H ₃ BO ₃	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	0,5	0,00034	0,010	0,30	-	4,8
		0,01	0,024	0,027	0,49	-	5,6
		0,0001	0,24	0,086	0,87	-	6,6
HF	$K = 6,3 \cdot 10^{-4}$	10	0,79	-	-	-	1,1
		0,1	7,63	-	-	-	2,1
HClO	$K = 5 \cdot 10^{-8}$	0,1	0,07	-	-	-	4,2
		0,001	0,7	-	-	-	5,2
H ₄ SiO ₄	$K_1 = 2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$ $K_4 = 1 \cdot 10^{-12}$	1	0,0014	0,038	1,4	11,1	4,8
		0,1	0,0046	0,067	1,8	12,7	5,4
		0,01	0,014	0,12	2,4	14,5	5,8
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$	0,1	0,21	0,047	-	-	3,7
		0,01	0,67	0,084	-	-	4,2
		0,001	2,1	0,15	-	-	4,7
CH ₃ COOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	10	0,13	-	-	-	1,9
		0,1	1,33	-	-	-	2,9
		0,001	12,5	-	-	-	3,9
C ₆ H ₅ COOH	$K = 6,6 \cdot 10^{-5}$	0,1	2,5	-	-	-	2,6
		0,001	22,6	-	-	-	3,6

Tablica VII. Przewodnictwo roztworów wodnych wybranych elektrolitów w temperaturze 291K

Roztwór elektrolitu	Stężenie % masowy	Przewodnictwo wł. κ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Przewod. molowe λ $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
KCl	5	0,0690	99,9
	10	0,1359	95,2
	20	0,2677	88,9
KNO ₃	5	0,0454	89,2
KOH	4	0,1464	188,4
NaCl	5	0,0672	76,0
	10	0,1211	66,2
	20	0,1957	49,9
NaNO ₃	5	0,0436	71,8
NaOH	4	0,1628	156,3
NH ₄ Cl	5	0,0918	96,8
NH ₄ NO ₃	5	0,0590	92,6
MgCl ₂	5	0,0683	62,4
ZnSO ₄	5	0,0191	29,3
HCl	5	0,3948	281,0
	10	0,6302	219,1
	20	0,7615	126,2
	40	0,5152	39,1
HNO ₃	6,2	0,3123	307,1
	24,8	0,7676	169,3
	62,0	0,4964	36,4
AgNO ₃	5	0,0256	83,4
	20	0,0872	62,0
	60	0,2101	31,1
H ₂ SO ₄	5	0,2085	198,0
	20	0,6527	140,2
	50	0,5405	37,9
	90	0,1075	3,22

**Tabela VIII. Stałe dysocjacji wybranych słabych kwasów
jednowodorowych**

L.p.	Kwasy nieorganiczne		
	Nazwa	Wzór chemiczny	$K_d(ak.)$
1.	Chlorowy(I)	HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$
2.	Bromowy(I)	HBrO	$2 \cdot 10^{-9}$
3.	Cyjanowodorowy	HCN	$7,5 \cdot 10^{-10}$
4.	Chlorowy(III)	HClO ₂	$1,5 \cdot 10^{-2}$
5.	Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	$1,2 \cdot 10^{-12}$
6.	Jodowy(V)	HJO ₃	$1,73 \cdot 10^{-1}$
7.	Jodowy(I)	HJO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
8.	Azotowy(III)	HNO ₂	$2 \cdot 10^{-4}$
9.	Fluorowodorowy	HF	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Kwasy organiczne			
10.	Benzoesowy	C ₆ H ₅ COOH	$6,6 \cdot 10^{-3}$
11.	Mrówkowy	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
12.	Mlekowy	CH ₂ CH(OH)COOH	$1,4 \cdot 10^{-4}$
13.	Octowy	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
14.	chlorooctowy	CH ₂ ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$
15.	dichlorooctowy	CHCl ₂ COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$
16.	trichlorooctowy	CHCl ₃ COOH	$1,2 \cdot 10^{-1}$
17.	propionowy	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$
18.	akryłowy	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$
19.	migdałowy	C ₆ H ₅ CH(OH)COOH	$3,9 \cdot 10^{-4}$
20.	askorbinowy	CH ₂ (OH)CH(OH)CHC(OH)=C(OH) C(O)O	$9,1 \cdot 10^{-5}$
21.	bursztynowy	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	$6,2 \cdot 10^{-5}$
22.	glicerynowy	CH ₂ (OH)CH(OH)COOH	$3,0 \cdot 10^{-4}$
23.	walerianowy	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Tablica IX. Roztwory standardowe do kalibracji pehametrów

Sposób przygotowania roztworów buforowych ustala PN-81/C-06504.

Skład	Przyrządzenie g/l	pH 20°C (25°C)	Zmiany pH/°C	Zmiana pH przy rozcieńczaniu wodą 1:1
0,05 M $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tetrawodoroszczawian potasu)	12,7098	1,675 (1,679)	+0,001	+0,186
0,034 M $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (wodorowinian potasu)	nas. roztwór (25 °C)	3,557	-0,0014	+0,049
0,05 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (wodoroftalan potasu)	10,2115	4,002 (4,008)	+ 0,0012	+0,052
Mieszanina 0,025 M $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Na}$ (wodorobursztynian sodu)	3,5000			
0,025 M $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ (bursztynian sodu)	4,6250	5,40	–	–
Mieszanina 0,025 M KH_2PO_4 0,025 M Na_2HPO_4 lub $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,4022 3,5490 4,4500	6,881 (6,865)	-0,0028	+0,080
Mieszanina 0,0087 M KH_2PO_4 0,0304 M Na_2HPO_4 lub $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1839 4,3155 5,4109	7,429 (7,413)	-0,0028	+0,070
0,01 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3,8137	9,225 (9,180)	-0,0082	+0,010
Mieszanina 0,025 M NaHCO_3 0,025 M Na_2CO_3	2,1002 2,6473	10,02	–	–
0,01 M Na_3PO_4 lub 0,01 M $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	1,6394 3,8012	11,72	–	–
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	nas. roztwór 20°C	12,642 (12,627)	-0,033	-0,28

Tablica X. Wartości stałych krioskopowych i ebulioskopowych dla wybranych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Temp. krzepnięcia °C	K K·kg /mol	Temp. wrzenia °C	E K·kg /mol
woda	0	1,86	100	0,513
benzen	5,5	5,07	80,2	2,64
chloroform	-63,5	4,90	61,2	3,80
czterochlorek węgla	-23,0	29	76,5	5,3

Tablica XI. Wartości iloczynów rozpuszczalności substancji

$pI_a = -\log I_a$ dla temperatury 25°C i mocy jonowej równej zero

Związek	pI_a	Związek	pI_a	Związek	pI_a	Związek	pI_a
Ag[Ag(CN) ₂]	11,6	Ca ₃ (PO ₄) ₂	26,0	FePO ₄	21,9	PbCl ₂	4,8
Ag ₃ AsO ₄	19,9	CaSO ₃	6,5	FeS	17,2	PbCO ₃	13,1
AgBr	12,3	CaSO ₄	4,6	Ga(OH) ₃	36,5	PbC ₂ O ₄	10,5
AgBrO ₃	4,3	CdCO ₃	13,6	Hg ₂ Br ₂	22,2	PbCrO ₄	13,8
Ag ₂ C ₂ O ₄	11,0	CdC ₂ O ₄	7,8	Hg ₂ Cl ₂	17,9	PbF ₂	7,6
Ag ₂ CO ₃	11,1	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	16,5	HgCO ₃	16,1	Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	16,9
AgCl	9,8	Cd(OH) ₂	13,6	Hg ₂ C ₂ O ₄	13,0	PbHPO ₄	11,4
Ag ₂ CrO ₄	11,9	CdS	26,1	Hg ₂ CrO ₄	8,7	PbI ₂	8,2
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	6,7	Ce(OH) ₃	20,2	Hg ₂ J ₂	28,4	Pb(JO ₃) ₂	12,6
Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	40,8	Ce(OH) ₄	50,4	HgJ ₂	28,4	Pb(OH) ₂	16,1
AgJ	16,1	Co ₃ (AsO ₄) ₂	28,1	Hg ₂ (OH) ₂	23,7	Pb ₃ (PO ₄) ₂	43,5
AgJO ₃	7,5	CoCO ₃	12,8	Hg(OH) ₂	25,4	PbS	26,6
AgOH	7,7	Co ₂ [Fe(CN) ₆]	14,7	HgS	51,8	PbSO ₄	7,8
Ag ₃ PO ₄	15,8	Co(OH) ₂	14,8	Hg ₂ SO ₄	6,1	RaSO ₄	10,4
Ag ₂ S	49,2	Co(OH) ₃	44,5	In(OH) ₃	33,3	Sn(OH) ₂	28,1
AgSCN	12,0	CoS (alfa)	20,4	La(OH) ₃	18,8	Sn(OH) ₄	56
Ag ₂ SO ₄	4,8	Cr(OH) ₃	31,0	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	19,7	SnS	25,0
Al(OH) ₃	32,3	CuBr	8,3	MgCO ₃	5,0	SrCO ₃	9,0
AlPO ₄	18,2	CuCl	6,7	MgC ₂ O ₄	4,1	SrC ₂ O ₄	7,3
BaC ₂ O ₄	6,8	CuCO ₃	9,6	MgF ₂	8,2	SrCrO ₄	4,7
BaCO ₃	8,3	CuC ₂ O ₄	7,5	MgNH ₄ PO ₄	12,6	SrF ₂	8,6
BaSO ₄	9,97	CuCrO ₄	5,4	Mg(OH) ₂	10,7	Sr(JO ₃) ₂	6,5
BiJ ₃	19,0	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	15,9	Mg ₃ (PO ₄) ₂	13,0	Sr ₃ (PO ₄) ₂	31,0
Bi(OH) ₃	30,4	Cu(JO ₃) ₂	7,1	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	28,7	SrSO ₄	6,6
Bi(OH) ₂ Cl	30,8	CuJ	12,0	MnCO ₃	9,3	Th(OH) ₄	44,9
BiPO ₄	22,4	Cu(OH) ₂	19,6	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	12,1	TlCl	3,7
Bi ₂ S ₃	9,7	CuS	35,2	Mn(OH) ₂	12,7	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	27,8
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	18,2	Cu ₂ S	47,6	MnS	9,6	ZnCO ₃	10,8
CaCO ₃	8,4	CuSCN	12,7	NiCO ₃	8,2	ZnC ₂ O ₄	8,9
CaC ₂ O ₄	8,6	FeAsO ₄	20,0	Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	14,9	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	15,4
CaF ₂	10,5	FeCO ₃	10,5	Ni(OH) ₂	14,7	Zn(OH) ₂	15,7
CaHPO ₄	7,0	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	40,5	NiS (alfa)	18,5	Zn ₃ (PO ₄) ₂	32
Ca(JO ₃) ₂	6,2	Fe(OH) ₂	15,1	NiS (beta)	24,0	ZnS	23,8
Ca(OH) ₂	5,3	Fe(OH) ₃	38,6	PbBr ₂	4,4	ZrO(OH) ₂	48,2

Tablica XII. Roztwarzalność substancji

Wzór	Masa cząstecz- kowa	Temp. topnienia °C	Temp. wrzenia °C	Gęstość d20	Rozpuszczalność (Roztwarzalność)
Ag	107,8682	960,8	2212	10,5	HNO ₃ , KCN, H ₂ SO ₄
AgCl	143,32	455	1550	5,56	am., Na ₂ S ₂ O ₃ , KCN
Ag ₂ O	231,74	300 r.	–	7,143	kw., am., KCN
Ag ₂ S akantyt	247,80	175 r.	–	7,326	HNO ₃ , KCN, HCl
Al	26,98	660,2	246,7 (x)	2,702	HCl, H ₂ SO ₄ , zas., HNO ₃ stęż.
3 Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ mulit	426,05	1810 r.	–	3,15 (x)	–
Al ₂ (SiF ₆) ₃	480,19	–	–	–	–
BaSiF ₆	279,42	–	–	4,29	kw., (NH ₄) ₂ CO ₃
BaSiO ₃	213,42	1604	–	4,399	HCl
CaCO ₃ aragonit	100,09	825 r.	–	2,93	kw.
CaO	56,08	2575	2850	3,40	kw.
CaSiF ₆	260,3	–	–	1,873	H ₂ O, HCl, HF, alk.
CaSiO ₃	116,16	1540	–	2,905	HCl
Cu	63,546	1083	2595	8,96	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ stęż.
CuO	79,54	1026 r.	–	6,40	KCN, NH ₄ Cl
CuS	159,14	r.	–	4,6	HNO ₃ , KCN,
FeS ₂	119,98	r.	r.	4,8-5,0	HNO ₃
MgSiO ₃	100,40	1524	–	3,18	kw.
MgSiF ₆ ·6H ₂ O	274,48	r.	–	1,788	H ₂ O
Mn	54,938	1245	2097	7,4	kw.
MnO ₂	70,94	1650	–	5,18	kw.
Ni	58,69	1453	2732	8,90	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
Pb	207,2	327,4	1744(x)	11,34	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ stężony,
PbS	239,25	280 r.	–	7,5	HNO ₃
PbSiO ₃	283,27	766	–	6,49	kw.
SiC	40,10	2700	sub.	3,17	KOH
Si ₃ N ₄	140,28	1900	–	3,44	HF
SiO ₂ krystobalit	60,08	1710	2230	2,32	HF
H ₂ SiO ₃	78,10	–	–	2,1 - 3	zas., HF
H ₄ SiO ₄	96,12	–	–	1,57(17)	zas., HF
H ₂ SiF ₆	144,09	–	–	1,30	zas.
SnS	150,75	880	1230	5,08(0)	HCl, zasady,
SnS ₂	182,82	r.	–	4,49	aq. reg., zas.
SnSO ₄	214,75	–	–	–	H ₂ SO ₄
Zn	65,38	419,4	907	7,14	kw., zas.
ZnSiO ₄	222,82	1512	–	4,103	HF

Stosowane skróty: r. – ulega rozkładowi, sub. – sublimuje, ac. – aceton, alk.- etanol, am.- NH₃·H₂O, aq. reg. – woda królewska, x – wartość przybliżona

Tablica XIII. Charakterystyka technik stapiania

L.p.	Topniki	Rodzaj tygla	Zastosowanie	Uwagi
1.	węglany alkaliczne: soda - Na_2CO_3	platynowy	minerały kwaśne: krzemianowe, gliny, skalenie, glinokrzemiany	temp. topnienia 820°C
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1)	platynowy	glinokrzemiany	t. topnienia 690°C
2.	soda + boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	platynowy	materiały o wysokiej zawartości Al_2O_3 chromit	boraks znacznie obniża temperaturę topnienia
3.	węglan sodowy + azotan potasowy (lub nadtlenek sodowy)	niklowy, cyrkonowy	minerały siarczkowe, przy oznaczaniu siarki w krzemianach, żelazokrzemu, żelazochromu	obniża temp. topnienia i zapewnia warunki utleniające,
4.	pirosiarczan potasowy ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)	platynowy kwarcowy porcelanowy	jako topnik kwaśny stosowany do stapiania tlenków metali trój i czterowartościowych, np. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2	t. t. $250 - 300^\circ\text{C}$ stopniowo podnosić temperaturę aby nie dopuszczać do szybkiego rozkładu topnika
5.	wodorotlenki sodu do lub potasu oraz wapnia i baru.	srebrny, złoty, niklowy	podczas stapiania minerałów krzemianowych umożliwia oddzielenie glinu od żelaza	t. t. $400 - 500^\circ\text{C}$ (ciemnoczerwony żar)
6.	wodorotlenki sodu lub potasu z nadtlakiem sodu (Na_2O_2)	srebrny, złoty, niklowy	nadtlenek ułatwia utlenienie niektórych składników stapianych materiałów	należy stopniowo podnosić temp. z powodu pryskania
	wodorotlenki sodu lub potasu + cyjanek potasowy	srebrny, złoty, niklowy	rozkład dwutlenku cyny do cyny metalicznej	alkaliczny topnik redukujący
7.	wodorofluorek potasowy	platynowy	przy analizie glinokrzemianów, jeżeli nie zależy na oznaczaniu krzemionki	t. top. 860°C
8.	tlenek boru B_2O_3	platynowy	analiza glinokrzemianów zawierających fluorki, nie ma strat krzemionki	t. top. $> 1000^\circ\text{C}$ temp. obniża mały dodatek sody

Tablica XIV. Rozpuszczalność soli i wodorotlenków w wodzie

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Ct ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Au ⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
OH ⁻	R	R	R	NR	TR	R	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	&&	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
F ⁻	R	R	R	NR	NR	NR	NR	TR	TR	NR	NR	TR	NR	R	R	NR	TR	R	TR	R	NR	R
Cl ⁻	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	NR	R	R	R	R	R	R	TR	R
Br ⁻	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	NR	R	R	R	TR	R	R	TR	R
I ⁻	R	R	R	R	R	R	R	R	R	&&	R	R	&&	NR	TR	R	R	NR	NR	R	TR	NR
S ²⁻	R	R	R	&&	TR	R	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	&&	NR	NR
SO ₃ ²⁻	R	R	R	R	NR	NR	R	NR	NR	&&	NR	NR	&&	TR	NR	TR	TR	&&	&&	TR	NR	TR
SO ₄ ²⁻	R	R	R	R	TR	NR	R	R	R	R	R	R	R	TR	R	R	R	R	R	R	R	R
NO ₂ ⁻	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	TR	&&	R	R	R	R	R	R	R
NO ₃ ⁻	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
PO ₄ ²⁻	R	R	R	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
CO ₃ ²⁻	R	R	R	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
SiO ₃ ²⁻	R	R	R	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
MnO ₄ ²⁻	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
CrO ₄ ²⁻	R	R	R	TR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
octan	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

Kolor tła odzwierciedla charakterystyczną barwę substancji należy go traktować umownie (biały kolor tła oznacza bezbarwny roztwór)
R - substancja dobrze rozpuszczalna (rozpuszczalność powyżej 1 g w 100 g wody)
TR - substancja o niewielkiej rozpuszczalności, strąca się przy odpowiednim stężeniu roztworu (rozpuszczalność 0,1 - 1 g w 100 g wody)
NR - substancja praktycznie nierozpuszczalna, strąca się z rozcieńczonych roztworów (rozpuszczalność poniżej 0,1 g w 100 g wody)
&& - zachodzą skomplikowane reakcje, lub substancja nie została otrzymana

Tablica XV. Przygotowanie próbek materiału do badań

Zasady pobierania próbek	Zasady zmniejszania próbki ogólnej	Przygotowanie próbek przed pomiarem
PRÓBKIE CIEKŁE • Przepompowywanie cieczy • Użycie odpowiedniego zagłębnika • Próbkę jednostkową należy pobierać z kilku losowo wybranych miejsc, z różnych głębokości zbiornika	DZIELNIKI • Próbkę ogólną przygotowuje się przez połączenie i wymieszanie próbek pierwotnych • Wielkość próbki ogólnej waha się od 1‰ (duże partie ok. 1000 kg,) do 1% (małe partie do 1 kg) • Średnią próbkę laboratoryjną przygotowuje się przez wieloetapowe pomniejszanie próbki ogólnej	• Próbkę wymaga przeprowadzenia jej w taką postać, która jest stosowna do wykorzystywanej metody oznaczania • Jest to najtrudniejszy i najbardziej pracochłonny etap procesu, który prowadzi do jednorodności składu
PRÓBKIE PÓŁCIEKŁE, MAZISTE, STAŁE • Przed pobraniem dokładnie wymieszane • Pobieranie z kilku miejsc w całej masie produktu oraz z całej grubości warstwy produktu • W przypadku rozwarstwienia, pobieranie proporcjonalne z każdej warstwy oddzielnie PRÓBKIE STAŁE • Pobieranie losowo za pomocą odpowiednich próbników lub łopatek	• Pobrane próbki jednostkowe i pierwotne produktów sypkich lub w kawałkach rozdrabnia się ręcznie lub maszynowo (średnica < 24 mm) • łączy w próbkę ogólną • miesza • zmniejsza metodą kwartowania (ćwiartkowania)	PRÓBKIE STAŁE do analizy bezpośredniej • Wstępne rozdrobnienie i wymieszanie (homogenizacja) • Analiza sitowa (wybór frakcji o określonym uziarnieniu) • Prasowanie próbek (z lepiszczem lub bez) PRÓBKIE STAŁE do analizy w roztworze (większość metod klasycznych i instrumentalnych) • Przeniesienie składników analizowanej próbki do roztworu
PRÓBKIE GAZOWE • Pobieranie bezpośrednio do pojemników lub worków	W przypadku konieczności zateżenia analitu • Absorpcja w odpowiednim rozpuszczalniku • Adsorpcja na sorbencie stałym (żel krzemionkowy, węgiel aktywny)	

**Tablica XVI. Wykaz cementów powszechnego użytku
wg PN-EN 197-1:2002**

Główne rodzaje	Nazwy 27 cementów powszechnego użytku		Klinkier %	Składnik drugorzędny %
CEM I	Cement portlandzki	CEM I	95-100	0-5
CEM II	Cement portlandzki żuźlowy	CEM II/A-S	80-94	0-5
		CEM II/B-S	65-79	0-5
	Cement portlandzki krzemionkowy	CEM II/A-D	90-94	0-5
	Cement portlandzki pucolanowy	CEM II/A-P	80-94	0-5
		CEM II/B-P	65-79	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	0-5
	Cement portlandzki popiołowy	CEM II/A-V	80-94	0-5
		CEM II/B-V	65-79	0-5
		CEM II/A-W	80-94	0-5
		CEM II/B-W	65-79	0-5
	Cement portlandzki łupkowy	CEM II/A-T	80-94	0-5
		CEM II/B-T	65-79	0-5
	Cement portlandzki wapienny	CEM II/A-L	80-94	0-5
		CEM II/B-L	65-79	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	0-5
	Cement portlandzki wieloskładnik.	CEM II/A-M	80-94	0-5
		CEM II/B-M	65-79	0-5
CEM III	Cement hutniczy	CEM III/A	35-64	0-5
		CEM III/B	20-34	0-5
		CEM III/C	5-19	0-5
CEM IV	Cement pucolanowy	CEM IV/A	65-89	0-5
		CEM IV/B	45-64	0-5
CEM V	Cement wieloskładnikowy	CEM V/A	40-64	0-5
		CEM V/B	20-38	0-5

Dla cementów zawierających oprócz klinkieru różne dodatki, w symbolu cementu znajdziemy literę A przy małej ilości dodatków, lub literę B przy dużej ilości dodatków (np.: CEM II/B-W – cement portlandzki popiołowy z dużą ilością lotnego popiołu wapiennego). Wyłącznie w cemencie hutniczym (CEM III/C) występuje też litera C dla bardzo dużej ilości dodatków (81-95%), natomiast w cemencie portlandzkim krzemionkowym CEM II/A-D występuje tylko litera A, gdyż zawartość pyłu krzemionkowego nie może przekraczać 10% masy cementu.

Tablica XVII. Potencjały elektrochemiczne ważniejszych reakcji półwolkowych

Pierwiastek	Reakcja półwolkowa	V względem NEW
azot	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,80 + 0,96 + 0,88
bar	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	- 2,90
brom	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+ 1,09
chlor	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,36 + 1,63 + 1,19
chrom	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	- 0,74 + 1,33
cyna	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	- 0,14 + 0,15
cynk	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,76
fluor	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+ 2,87
glin	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	- 1,66
jod	$\text{J}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{J}^-$	+ 0,62
kadm	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	- 0,40
kobalt	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	- 0,28
magnez	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	- 2,37
mangan	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1,18 + 1,23 + 1,51 + 1,69
miedź	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- + \text{J} = \text{CuJ}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^{1+}$	+ 0,34 + 0,86 + 0,15
nikiel	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	- 0,24
ołów	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$ $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,13 - 0,36 + 1,68
potas	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	- 2,93
rtęć	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+ 0,85 + 0,92
siarka	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$ $\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{S} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^-$	- 0,48 + 0,45 - 0,14 + 0,17 - 0,93
sód	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	- 2,71
srebro	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+ 0,80
tlen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH=0) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 7) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 14) $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (pH = 7) $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH = 14)	+ 1,23 + 0,82 + 0,40 + 0,68 + 1,77 + 2,00 + 1,24
tytan	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,36
wapń	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,87
wodór	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0 (def.)
złoto	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+ 1,50
żelazo	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	- 0,44 + 0,77

Tablica XVIII. Tworzywa sztuczne stosowane w budownictwie

Tworzywo	Charakterystyka	Metody przetwórstwa	Zastosowanie
Polipropylen	produkt polimeryzacji propylenu, duży stopień krystaliczności (izotaktyczny), termoplast	wtrysk, wytłaczanie	rury, płyty i urządzenia pracujące z zimną i gorącą wodą, parą wodną i chemikaliami w temperaturze pokojowej; folie, często jako izolacje do form odlewniczych
Polichlorek winylu	produkt polimeryzacji chlorku winylu, bezpostaciowy, termoplast	wytłaczanie, prasowanie, kalandrowanie, wtrysk, powlekane	rury do zimnej wody, gazu ziemnego, podziemnych instalacji elektrycznych; ramy okienne i instalacje wentylacyjne; pojemniki; płyty i profile
Polimetakrylan metylu	produkt polimeryzacji metakrylanu metylu, bezpostaciowy, termoplast	wytłaczanie, obróbka wiórowa	„sztuczne szkło”, przeszklenia i reklamy, oprawy świetlne, sklepienia, elementy urządzeń san.
Żywice fenolowo formaldehydowe	produkty polikondensacji fenoli z formaldehydem, plastomery termoutwardzalne	prasowanie, wytłaczanie, wtrysk, odlewanie	laminaty, płyty i elementy dekoracyjne i wykończeniowe; obudowy elektroizolacyjne, rury; kity bud.
Nienasycone żywice poliestrowe	produkt polikondensacji bezwodników kwasów lub kwasów dikarboksylowych z glikolami, w mieszaninie z monomerem winylowym (np. styren) i żywica chemoutw.	odlewanie, laminowanie	w postaci zbrojonych laminatów, jako płyty do pokrywania dachów, elementy konstrukcyjne w budownictwie; obudowy maszyn i urządzeń, rurociągi i zbiorniki; zaprawy i betony żywiczne
Żywice fenolowo-formaldehydowe	produkty polikondensacji fenoli z formaldehydem, plastomery termoutwardzalne	prasowanie, wytłaczanie, wtrysk, odlewanie	laminaty, płyty i elementy dekoracyjne i wykończeniowe; obudowy elektroizolacyjne, rury; kity bud.
Nienasycone żywice poliestrowe	produkt polikondensacji bezwodników kwasów lub kwasów dikarboksylowych z glikolami	odlewanie, laminowanie	w postaci zbrojonych laminatów, płyty do pokrywania dachów, elementy konstrukcyjne, obudowy maszyn i urządzeń, rurociągi i zbiorniki; zaprawy i betony żyw.
Żywice epoksydowe	produkt poliaddycji dienu (di-4-hidroksy fenyloдимetylominy)	odlewanie, laminowanie	posadzki bezspoinowe; laminaty i elementy dekoracyjne; izolacje elektr., kleje, kity, zaprawy i betony żywiczne; ochrona betonu zwykłego przed korozją
Polistyren	produkt polimeryzacji styrenu, bezpostaciowy, termoplast, modyfikowany butadienem polistyren wysokoudarowy, spieniony polistyren - styropian	wtrysk, wytłaczanie	płyty ścienne, tury; elementy mebli i obudowy urządzeń technicznych; oprawy oświetleniowe; ciepłe i akustyczne izolacje ze styropianu
ABS: akrylonitryl-butadien-styren	produkt kopolimeryzacji akrylonitrylu ze styrenem i lateksem polibutadienowym, termoplast	wtrysk, wytłaczanie, rodmuchiwanie	Instalacje wentylacyjne i kanalizacyjne, elementy drzwi i okien, listwy ozdobne, obudowy oraz elementy do urządzeń nagrzewczych i chłodniczych, powłoki na metalach, płyty i laminaty dekoracyjne
Żywice melaminowo formaldehydowe	produkty polikondensacji melamin i formaldehydu, plastomery termoutwardzalne	wytłaczanie, prasowanie	elementy mebli, drzwi i urządzeń sanitarnych; obudowy izolacyjne do urządzeń elektrotechnicznych.

Bibliografia

- Ashby M.E., Jones D.R.H.: *Materiały Inżynierskie*, WNT, Warszawa 1996.
- Atkins P.W.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.
- Bala H.: *Wstęp do chemii materiałów*, WNT, Warszawa 2003.
- Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, PWN, Warszawa 2002.
- Bieleński A.: *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2002.
- Bobrowski A., Gawlicki M., Łagosz A., Nocuń-Wczelik W.: *Cement*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000.
- Chemia polimerów*. Praca zbiorowa pod red. Z. Floriańczyka i S. Penczka. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1998.
- Ciba J.: *Poradnik chemika analityka*, WNT, Warszawa 1989.
- Cygański A.: *Metody elektroanalityczne*, WNT, Warszawa 1991.
- Czarnecki L., Broniewski T., Henning O.: *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 1996.
- Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*. Pr. zb. Pod red. Z. Galusa PWN, Warszawa 2000.
- Gomółkowie B. i E.: *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
- Handbook Chemistry and Physics*, 69, 1989.
- Heidrich Z., Roman H., Tabernacki I., Zakrzewski J.: *Urządzenia do uzdatniania wody – zasady projektowania i przykłady obliczeń*, Arkady, Warszawa 1980.
- Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Konórowski B., Zerbe J.: *Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- Hulanicki A.: *Współczesna chemia analityczna*. PWN, Warszawa 2001.
- Jabłoński A., Palewski T.: *Ćwiczenia rachunkowe z chemii ogólnej*, Wydaw. Politechniki Wrocławskiej 1990.
- Kettle S.F.A.: *Fizyczna chemia nieorganiczna*. PWN, Warszawa 1999.
- Kurdowski W.: *Chemia cementu i betonu*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.

Kurdowski W.: *Chemia materiałów budowlanych*, Uczelniane Wyd. AGH, Kraków 2003.

Laboratorium chemiczne. Praca zbiorowa pod redakcją D.Dziadko: Wydawnictwo Uczelniane PL, Lublin 1998.

Lipiec T., Szmal Z.S.: *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1988.

Lux H.: *Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1960.

Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 2001.

Pajdowski L.: *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa 2001.

Poradnik galwanotechnika, WNT, Warszawa 2002.

Sienko M., Plane R.A.: *Chemia. Podstawy i zastosowania*, WNT, Warszawa 2002.

Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 2002.

Szymura T.: *Woda chłodnicza*, „Chłodnictwo”, Nr 3, 2009, s.12-16.

Szymura T.: *Research into the Reproduction of Raw-Material Composition of Concrete and Mortars Based on Portland and Expansive Cements*, „Physicochemical Problems of Mineral Processing”, 43,1, Wrocław 2012.

Wesołowski M., Szefer K., Zimna D.: *Zbiór zadań z chemii analitycznej*, WNT, Warszawa 1997.

Wranglen G.: *Podstawy korozji i ochrony metali*, WNT, Warszawa 1985.

Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. WNT, Warszawa 1995, 2000.

www.chemia-analityczna.xzq.pl/makro-polmikro-i-mikrometoda-analizy-chemicznej.html, rok 2011.

www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/zpkio/student/instr/006an-inst.pdf, 2011.

<http://tabelechemiczne.chemicalforum.eu/rozpuszczalnosc.html>, 2011.