

ROZTWORY

Roztwór: układ jednofazowy złożony z rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej

Roztwór

stałe

ciekłe

gazowe

Roztwór

rzeczywisty
<1nm

koloidalny (zol)
<200 nm

Stężenie roztworu - stosunek ilości substancji rozpuszczonej do ilości rozpuszczalnika lub roztworu



Wyrażanie liczności i ilości

liczba (liczność)- opisuje policzalne, ilość - opisuje niepoliczalne)

Liczność

sztuka

(para
tuzin
mendel
kopa

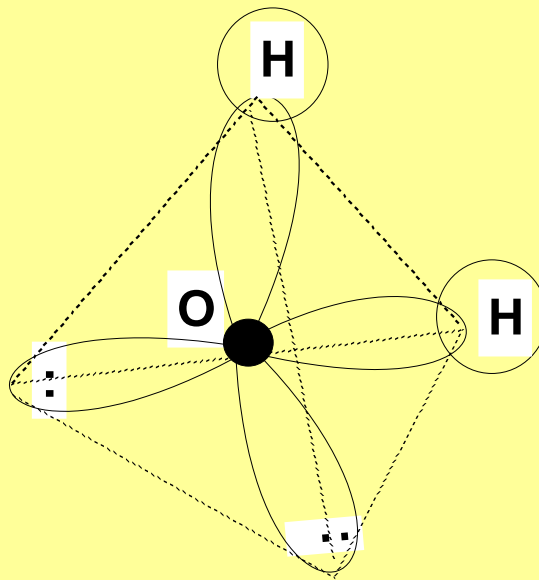
Ilość

zbiór
elementów
masa
objętość
prąd, itp.

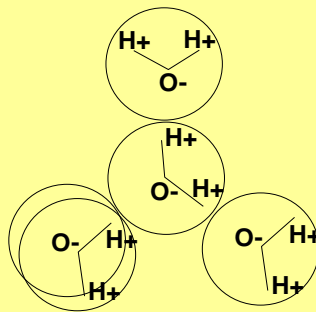
mol

Dokładnie: liczba cząstek równa liczbie atomów zawartych w 12 g nuklidu węgla C 12

Praktycznie: liczba Avogadra $6,022 \cdot 10^{23}$ cząstek

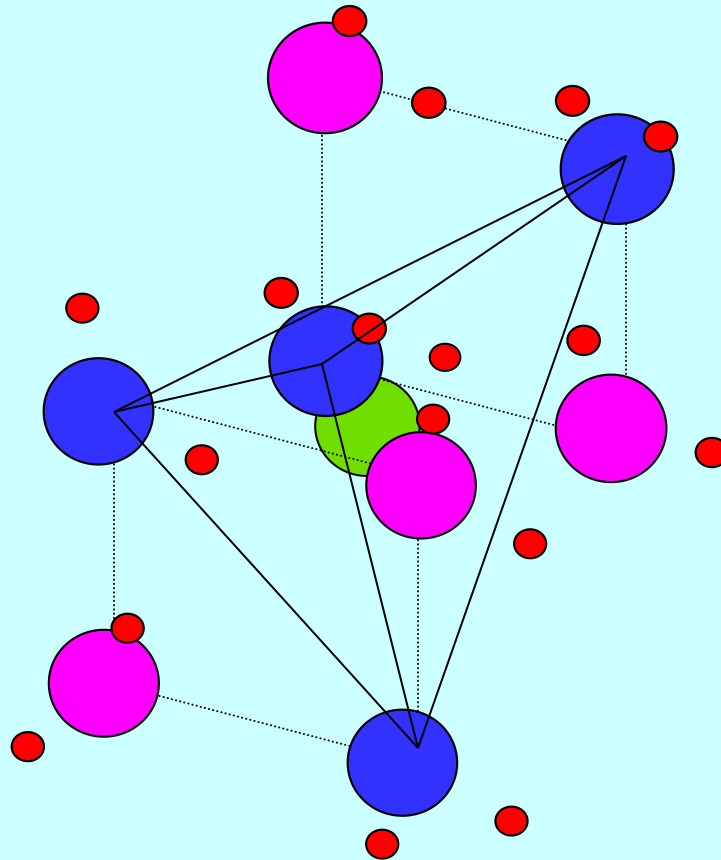


tetredyczna struktura cząsteczki wody



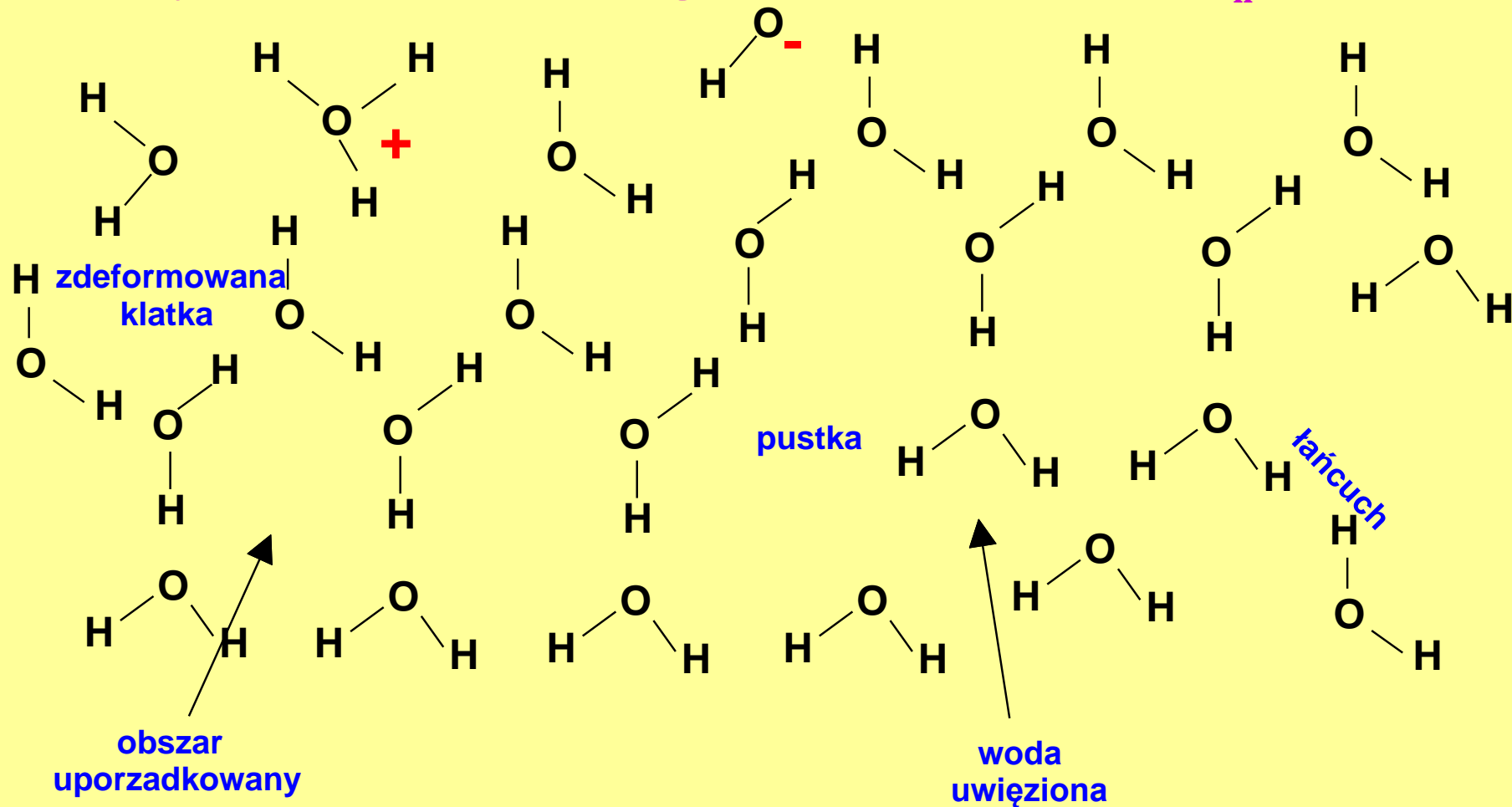
tetraedyczna koordynacja w strukturze wody

LOD VIII



Ujęcie historyczne

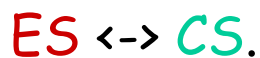
Widok z góry przekroju dynamicznej przybliżonej struktury wody (zaburzona heksagonalna struktura lodu I_h)



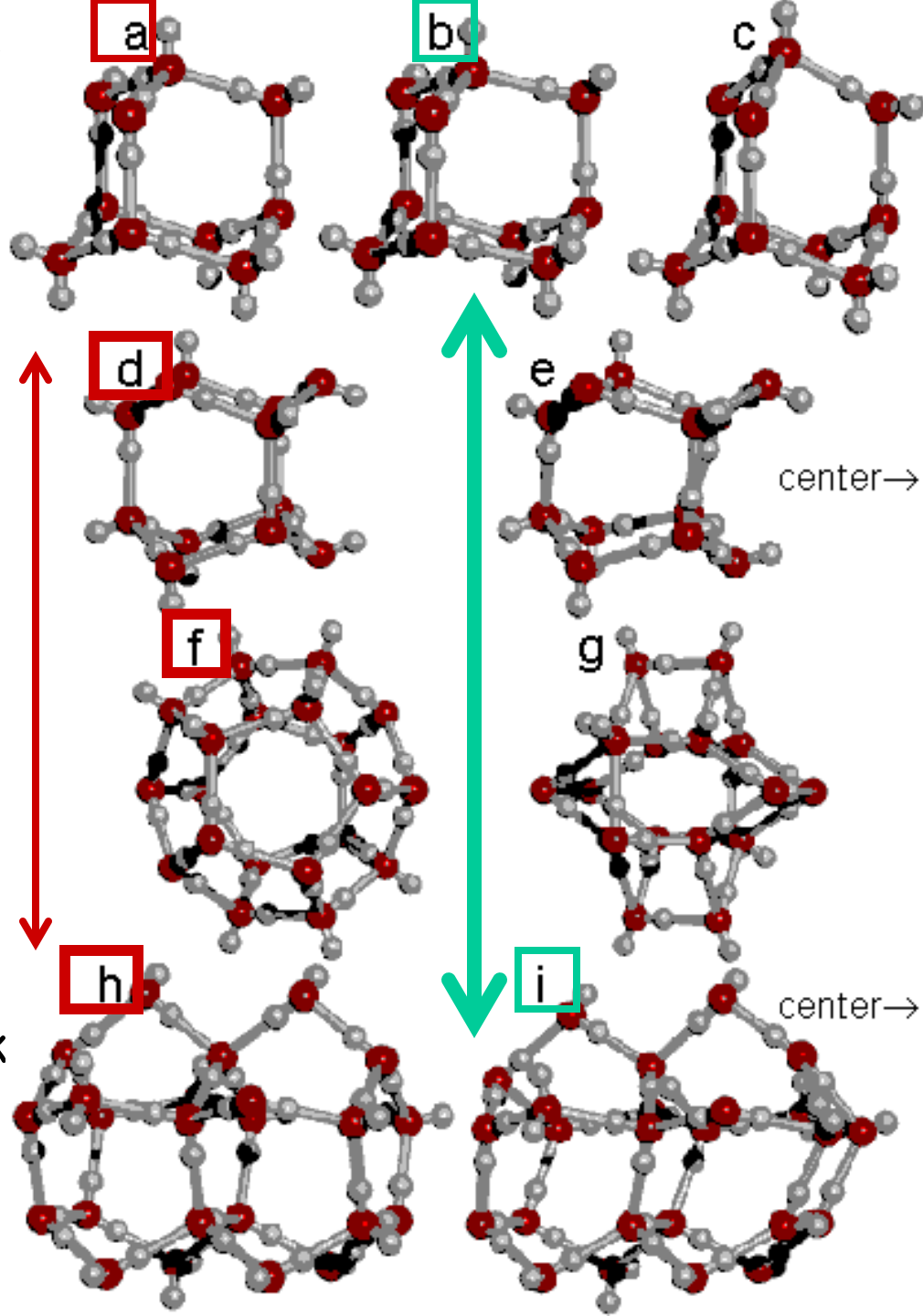
Typy "otwartych" klasterów o strukturze **ES** (expanded) to: **a**; **d**; **f** i **h**. Natomiast struktury **CS** "zapadnięte" (collapsed) to: **b**; **c**; **e**; **g**; **i**.

A.Pomianowski

Dziesięcio-molekularny zespół (a) ulega przy "zapaści" do form: (b) oraz (c) najmniejszym zmianom - i te trzy formy winny odgrywać największą rolę w równowadze:



20 molekuł dwunastościanu (f) stanowi centralny fragment dwudziestościennego klasteru 280 drobin wody! Struktura (h), (tak jak (f) posiada ściany pięcio kątne - niemożliwe w kryształach. (Ich elementami są 14-to drobinowe czworościany!)

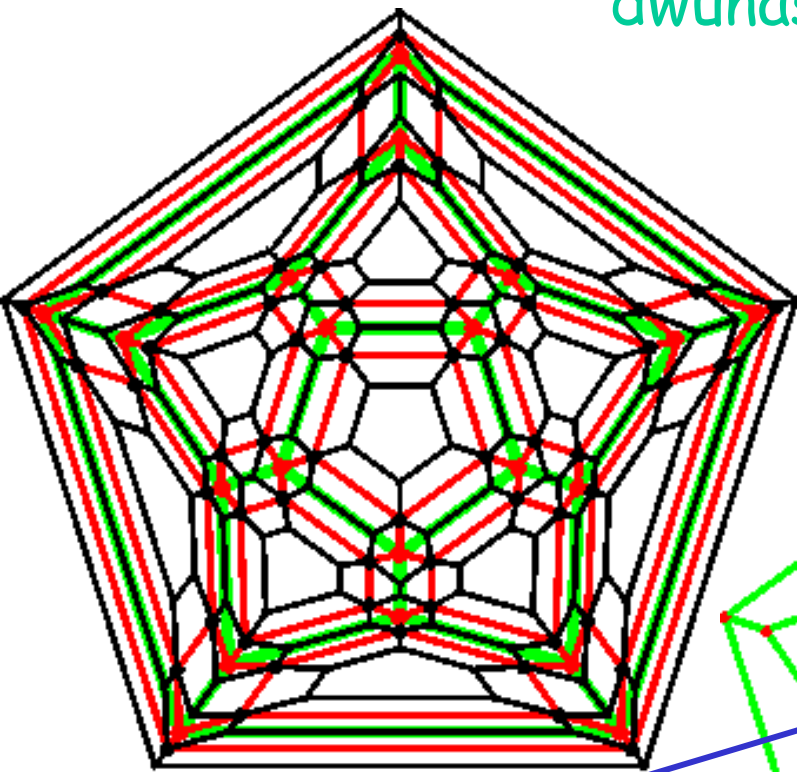


Mapa połączeń istniejących w dwudziesto-ściennym, pulsującym klasterze, tworzonym przez 280 cząsteczek w ciekłej wodzie:

A.Pomianowski

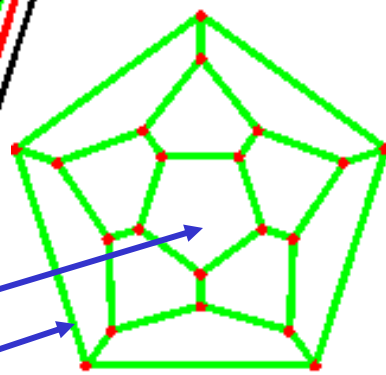
Połączenia w wewnętrznym dwunastościanie

Tu, prócz "ścian" pięciokątnych są też sześciokątne

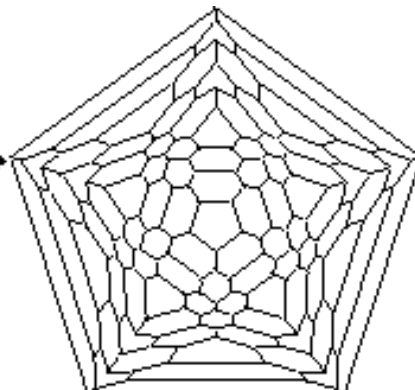
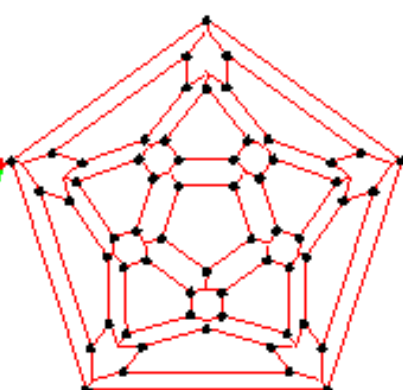


Górna ścianka

Dolna



Strefa środkowa



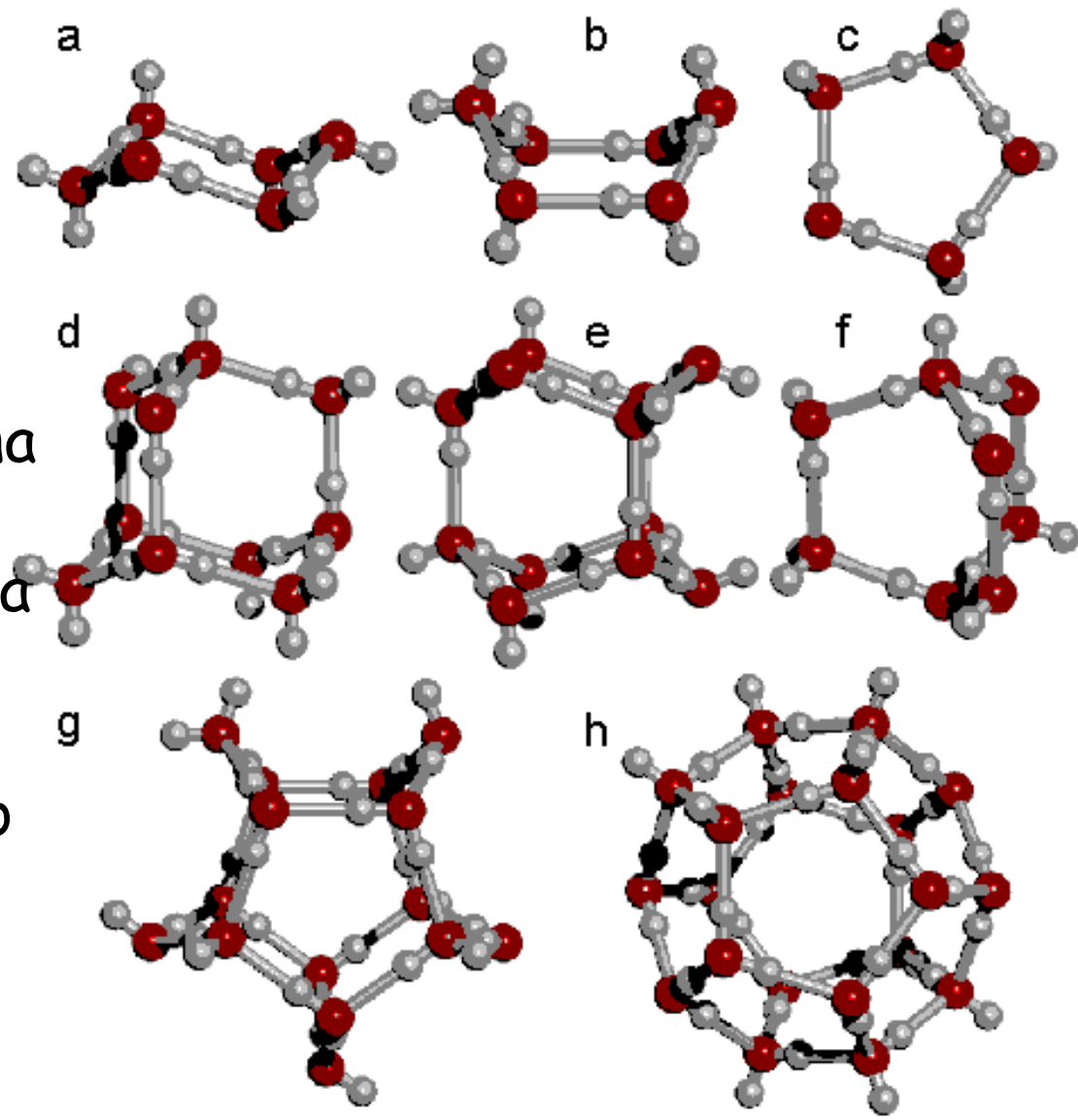
Strefa zewnętrzna

Różnorodność elementów strukturalnych klasterów typu otwartego jakiego, w ciekłej wodzie, istnieją w pulsujących agregatach:

- a - heksamer krzesłkowy,
- b - heksamer łódkowy,
- c - pentamer cykliczny,
- d - dekamer,
- e - komórka heksameryczna
- f - oktamer,
- g - komórka pentameryczna
- h - dodekaedr.

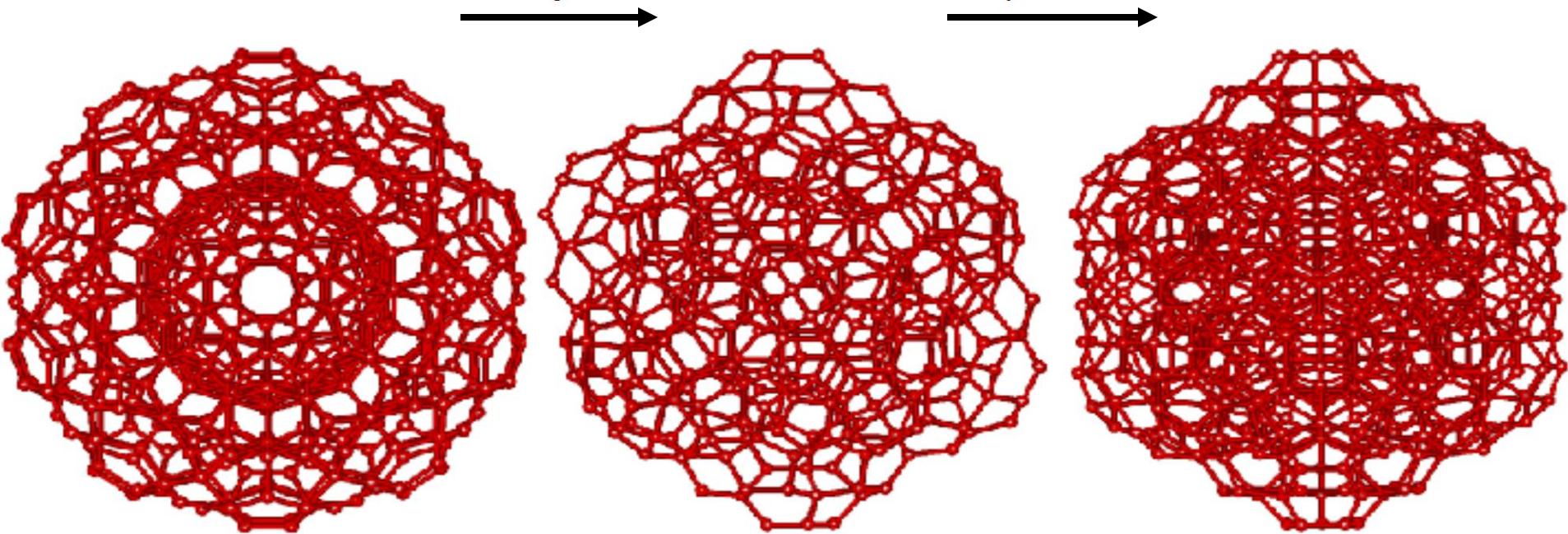
W stanie gazowym (parze nasyconej) cykliczne pięcio i sześcioboki "łódkowe" są najtrwalszymi strukturami wody!

A.Pomianowski

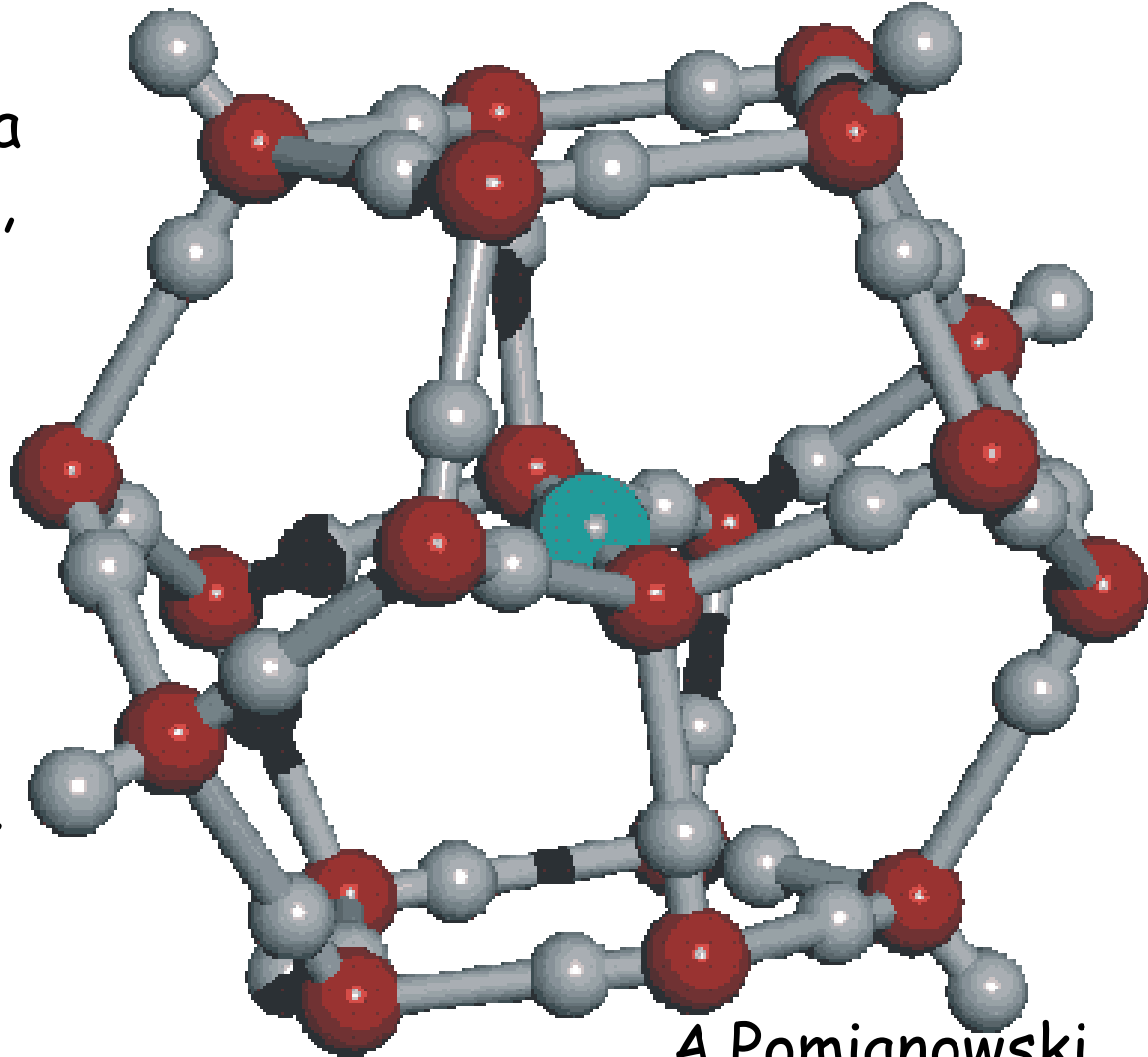


A.Pomianowski

Dwudziestościenny klaster, $(\text{H}_2\text{O})_{280}$ składa się, z połączonych pięciokątnymi komórkami, dwunastościanów. Także ta struktura może ulegać - pokazanym poniżej - odkształceniom wiązań wodorowych. Utworzona, mozaikowa struktura ma wyższą energię, przy obniżonej gęstości, pozwalającej na istnienie większej liczby, większych luk. Stabilizuje ją, powstawanie po jednej dużej luce, na każde 25 drobin wody. Warunkiem jednak jest, obsadzenie tych luk przez hydrofobowe cząsteczki, które nie naruszają wiązań wodorowych klasteru!



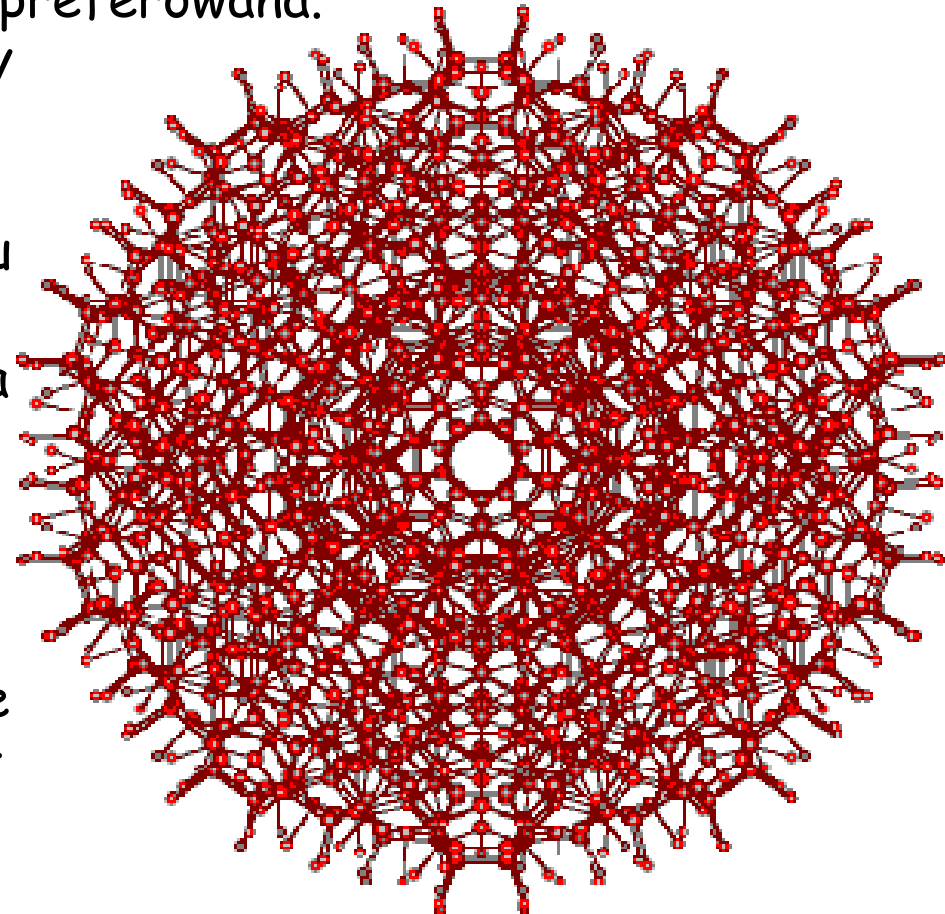
Otoczkę hydratacyjną drobiny dwutlenku węgla tworzy 18 molekuł wody, stanowiących naroża dwunasto-ściennego klasteru. Każdy tlen drobiny CO_2 łączy się wiązaniami wodorowymi z trzema najbliższymi molekułami wody. Dwuastościan ten może stanowić centralny element klasteru typu: $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_{278}$.



"Defektem" tej struktury jest, że dwie cząsteczki wody mają w niej tylko po trzy, (zamiast czterech) wiązań wodorowych, co powoduje "nie centralne" położenie CO_2 . Potwierdzają to dane z doświadczalnych funkcji rozkładu radialnego. [449]

Super-klaster złożony z trzynastu dwudziestościanów wody, pokazujący możliwość występowania jej mozaikowej zmienności. Dwudziestościany w super-klasterze zachodzą na siebie i przenikają się wzajemnie; Taki trikontahedron zawiera 1820 molekuł wody, (a pokazana została też zewnętrzna jego otoczka, z dodatkowych 360 drobin wody!). Strukturę tę pokazano jedynie jako pewną możliwość, gdyż ze względów energetycznych nie jest ona preferowana.

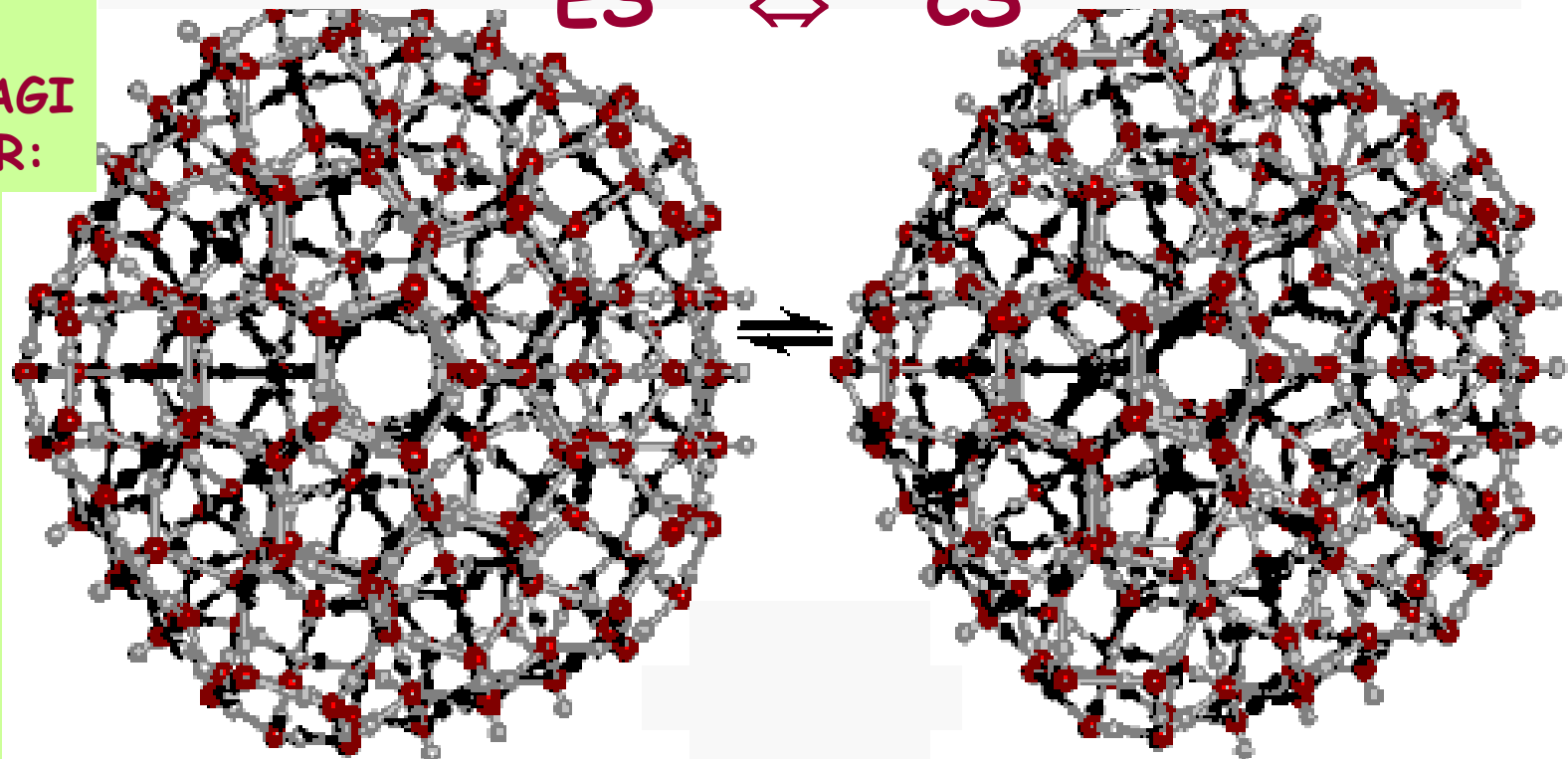
Realizować mogą się tylko fragmenty takiej mozaiki, jako **klatraty** o strukturze nazwanej - "I" . [295]. Objętość centralnego dwunastościanu stanowi około 1/4 objętości przypadającej w parze (nasyconej) na pojedynczą drobinę. Choć nie ma obecnie na to dowodów, a mechanizm tworzenia nie jest jasny, stabilizacja wynikająca z optymalizacji wiązań wodorowych, może być wskazówką, że pojawienie się takiej struktury - jest drogą do tworzenia się w objętości wody - **nanobanieczek** rozpuszczonych gazów.



A.Pomianowski

ZAPIS
STANU
RÓWNOWAGI
STRUKTUR:

ES \rightleftharpoons CS



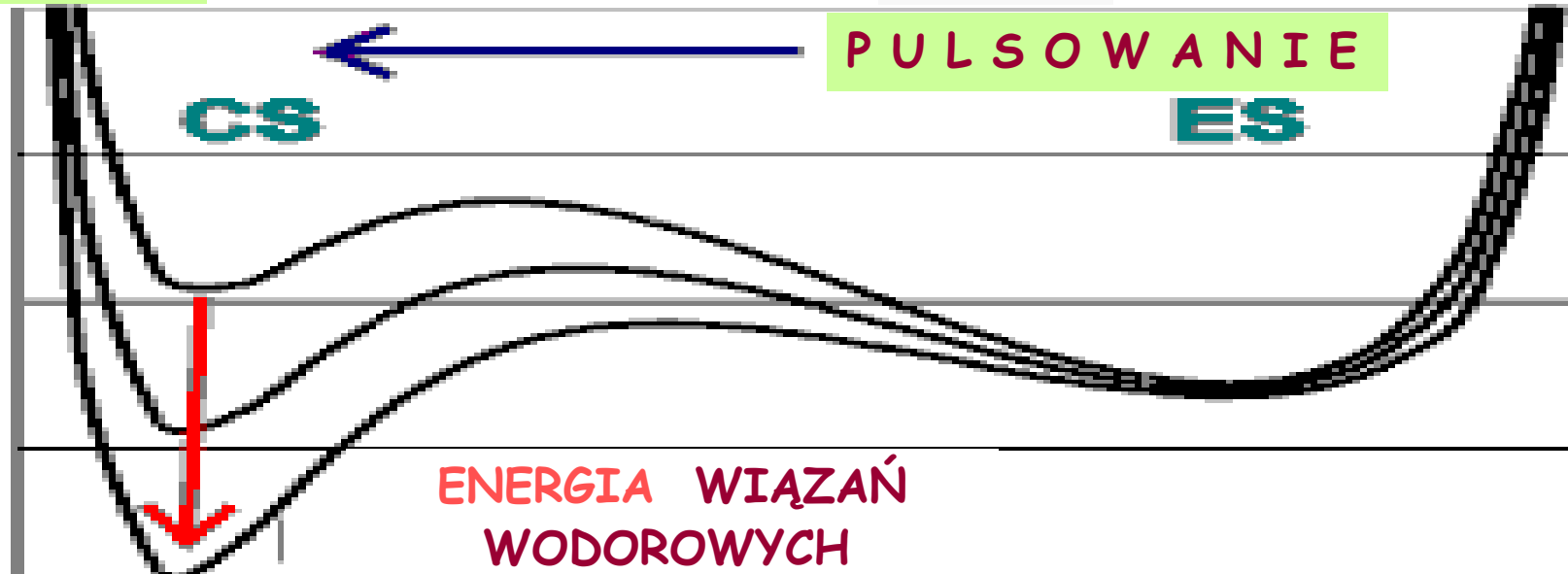
E

PULSOWANIE

CS

ES

ENERGIA WIĄZAŃ
WODOROWYCH



Dysocjacja elektrolityczna cząsteczek wody w wodzie



(zapis wierny)

jon hydroniowy

jon oksoniowy



(zapis zwyczajowy)

jon hydronowy

(wodorowy)

proton

jon hydroksylowy

Stała dysocjacji wody:

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

$$K = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

$$55 \text{ kmol/m}^3$$

Stałe równowagi reakcji chemicznych

$$K = \frac{\text{iloczyn aktywności produktów}}{\text{iloczyn aktywności substratów}}$$



$$K = \frac{\left(A^{3+}\right)^2 \left(B^{2-}\right)^3}{\left(A_2B_3\right)}$$

Aktywność = stężenie x współ. aktywności

$$\mathbf{a = c \cdot f \quad \text{lub} \quad () = [] \cdot f}$$

$$K_w = I_r = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55 = 1 \cdot 10^{-14} \quad (298 \text{ kelwinów})$$

Iloczyn jonowy wody: $1 \cdot 10^{-14}$

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

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

W czystej wodzie $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$

pH = 7 roztwór obojętny

pH > 7 roztwór alkaliczny

pH < 7 roztwór kwaśny

Substancje rozpuszczone w wodzie:

Kwasy

Zasady

Sole

Związki kompleksowe

Substancje niejonowe

Teorie kwasów i zasad:

Arrheniusa

Brönsteda-Lowry'ego

Rozpuszczalnikowa

Lewisa

Usanowicza

Teoria Arrheniusa:

kwasy - odszczepiają jon wodorowy

zasady - odszczepiają jon wodorotlenowy



Dysocjacja elektrolityczna

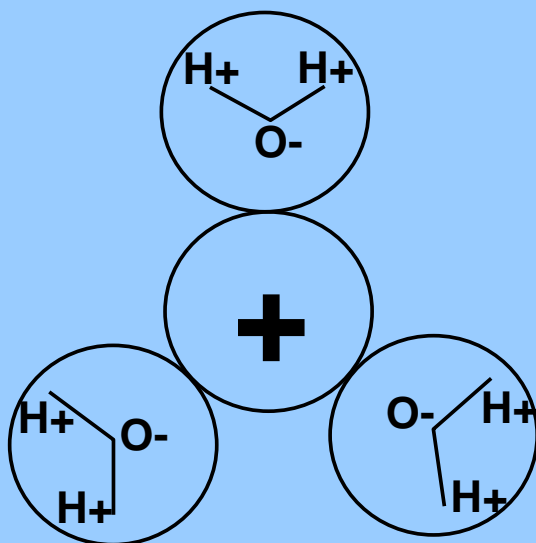
Rozpad cząsteczek na jony pod wpływem rozpuszczalnika



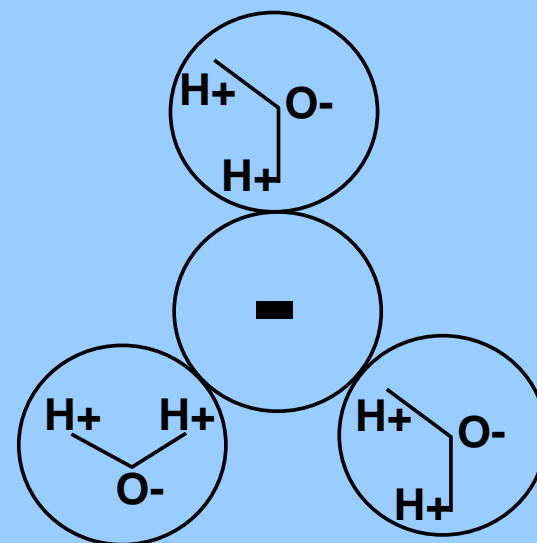
Obliczanie pH roztworu kwasu: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

Oblicz. pH roztworu zasady: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

Obliczanie pH roztworu soli: zależy od rodzaju soli, jest bardziej skomplikowane, ale o tym trochę później



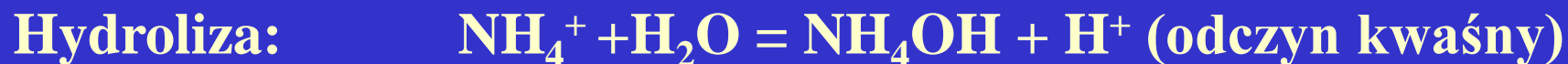
hydratacja kationu



hydratacja anionu

Hydroliza soli

Sól silnego kwasu i słabej zasady:



Sól silnej zasady i słabego kwasu :



pH soli

Sól silnej zasady i słabego kwasu :

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{K}_w]}{\sqrt{\frac{\text{K}_w}{\text{K}_a} c}}$$

Sól silnego kwasu i słabej zasady:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\text{K}_w}{\text{K}_b} c}$$

K_w - iloczyn jonowy wody (10^{-14} , 298K)

K_a - stała dysocjacji kwasu tworzącego sól

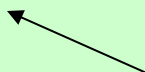
K_b - stała dysocjacji zasady tworzącego sól

Rozpuszczalność soli



$$K_s = K_{\text{PbBr}_2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Br}^-]^2}{[\text{PbBr}_2]}$$

Aktywność
fazy stałej = 1



$$K_s = I_r = I_{\text{PbBr}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Br}^-]^2$$

Iloczyny rozpuszczalności (293 K) (wg Baryckiej i Skudlarskiego, 1993)

Związek	I_r	Związek	I_r
Fluorki		siarczany	
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	BaSO ₄	$9,8 \cdot 10^{-11}$
SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Chlorki		siarczki	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,9 \cdot 10^{-53}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
Bromki		Cu ₂ S	$7,2 \cdot 10^{-49}$
AgBr	$4,6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-36}$
PbBr ₂	$2,8 \cdot 10^{-5}$	PbS	$6,8 \cdot 10^{-29}$
Jodki		ZnS	$1,2 \cdot 10^{-28}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$
Węglany		FeS	$5,1 \cdot 10^{-18}$
PbCO ₃	$7,2 \cdot 10^{-14}$	MnS	$1,1 \cdot 10^{-15}$
ZnCO ₃	$1,7 \cdot 10^{-11}$	cyjanki	
CaCO ₃	$7,2 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ (CN) ₂	$5,0 \cdot 10^{-40}$
MgCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-8}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
Wodorotlenki		chromiany	
Fe(OH) ₃	$4,5 \cdot 10^{-37}$	PbCrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-13}$
Zn(OH) ₂	$3,3 \cdot 10^{-17}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$

Podział koloidów wg stanu ośrodka dyspersyjnego i fazy rozproszonej

Ośrodek dyspersyjny	Faza rozproszona	Przykłady	Nazwa
gaz	ciecz	mgła, chmury, pary	mgły
gaz	ciało stałe	kurz, dym	gazozole
ciecz	gaz	piana mydlana	piany, zole
ciecz	ciecz	mleko, roztwór żelatyny, białko jaj	emulsje, emulsoidy
ciecz	ciało stałe	mętne wody	zawiesina koloidalna, suspensoidy
ciało stałe	gaz	pumeks, okluzje gazowe	piany stałe
ciało stałe	ciecz	kwarc mleczny	
ciało stałe	ciało stałe	kolorowe szkła	zole stałe

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne wody i tego konsekwencje

Lp.	Cecha	Wartość	Konsekwencje
1.	Mała gęstość , ρ	$\sim 1\text{g/cm}^3$ $\rho = f(T)$	Mała masa roślin i zwierząt
2.	Mała masa molowa	18 g	Przewaga ilości wody nad innymi związkami w organizmach żywych
3.	Duża pojemność molowa	55.6 mol/dm^3	Przewaga ilości wody nad innymi związkami w organizmach żywych
4.	Mały rozmiar cząsteczki	H - O 101.3 pm H - H 163 pm, kąt $104^\circ 27'$	Pęcznienie błon i koloidów, półprzepuszczalność plazmy
5.	Wysokie ciepło właściwe	4.186 J/K	tłumienie zmian temperatury łagodzenie klimatu
6.	Wysokie ciepło parowania	2300 J/g	Zapobiega parowaniu wody ze zbiorników, organizmów, gleby
7.	Wysokie ciepło krzepnięcia	334.9 J/g	osłabia tempo zamarzania, zwiększa odporność na mróz
8.	Szybkie zwiększanie lepkości z obniżaniem temperatury		Zapobiega migracji wody w tkankach
9.	Wysokie napięcie powierzchniowe	72.8 mN/m (21°C)	migracja wody w kapilarach na duże wysokości
10.	Duża przezroczystość		życie w wodzie do $\sim 100\text{m}$
11.	Duża polarność cząsteczki	moment dipolowy = 6.13 C m, stała dielektr. = 80.1	hydratacja, asocjacja, odżywianie się roślin jonami
12.	Najlepszy rozpuszczalnik		procesy biochemiczne, geochemiczne i technologiczne