

MORFOLOGIA REAKCJI CHEMICZNYCH

A. Wykład

5.1. Pojęcie reakcji chemicznej

Reakcją chemiczną nazywamy proces, w którym z jednego rodzaju cząsteczek, zwanych *substratami reakcji*, powstają cząsteczki innego rodzaju — *produkty reakcji*. Reakcji chemicznej z reguły towarzyszy efekt energetyczny polegający na pochłonięciu lub wydzieleniu określonej ilości energii bądź to w postaci ciepła, bądź energii promienistej lub elektrycznej.

Przemianę chemiczną prowadzimy zawsze w pewnym jednoznacznie określonym celu, który determinuje ogólne warunki prowadzenia procesu. Najczęściej jesteśmy zainteresowani tylko pewnym fragmentem całego procesu, np. uzyskaniem energii lub uzyskaniem konkretnego związku chemicznego lub pierwiastka, który jest jednym z produktów reakcji. Jeżeli proces chemiczny jest prowadzony w celu otrzymania energii (z reguły ciepłej lub elektrycznej), to uwaga nasza jest zwrócona na zagadnienie uzyskania jak największego efektu energetycznego z możliwie tanich substratów. W takim przypadku bez porównania mniej jesteśmy zainteresowani produktami chemicznymi reakcji, które mają charakter uboczny.

W ramach kursu chemii będziemy się jednak szczególnie zajmować reakcjami chemicznymi, które mają na celu otrzymanie określonego związku chemicznego lub pierwiastka w stanie wyizolowanym i o odpowiedniej czystości. W takiej sytuacji jesteśmy oczywiście mniej zainteresowani efektem energetycznym, a bardziej wydajnością procesu w sensie otrzymania z substratu jak największej ilości pożądanego produktu. Będziemy się interesować przede wszystkim tym substratem, który przekształca się w interesującą nas substancję, określając go jako *substrat główny*. Obok substratu głównego wystąpi w reakcji chemicznej z reguły inny reagent — *substrat czynny*, powodujący odpowiednie przekształcenie substratu głównego.

Jeśli chcemy otrzymać określony związek chemiczny, to z reguły prowadzimy proces polegający na przekształceniu konkretnych drobin. Kwas siarkowy np. uzyskuje się w dwóch etapach. Najpierw utlenia się dwutlenek siarki do SO_3 . Substratem głównym w tym procesie będzie właśnie dwutlenek siarki, substratami czynnymi natomiast mogą być różne substancje utleniające, a przede wszystkim tlen przenoszony przez pięciotlenek wanadu lub tlenki azotu. W drugim stadium substratem głównym będzie trójtlenek siarki, który

w reakcji z wodą tworzy kwas siarkowy. Jeśli jednak chodziłoby o otrzymanie anionów siarczanowych, to wówczas można by działać na SO_3 różnymi reagentami, mogącymi dostarczyć anionów tlenkowych, np. wodą, tlenkiem wapniowym i innymi. W procesie syntezy może wystąpić większa liczba substratów głównych. Przykładem może być reakcja trójtlenku siarki z wodą, prowadzona w celu otrzymania kwasu siarkowego, oraz reakcja kondensacji, np. fenolu z formaldehydem, prowadząca do otrzymania żywicy fenolowo-formaldehidowej. W skład żądanego produktu wchodzi wówczas elementy budowy zarówno fenolu jak i formaldehydu i reakcja przebiega bez udziału substratów czynnych. Innym typem procesu, w którym bierze udział tylko jeden substrat główny, są reakcje analizy (rozkładu), a w szczególności proces dysproporcjonowania, w którym dwie cząsteczki tego samego związku spełniają względem siebie wzajemnie rolę reagentów. Można tu przytoczyć dla przykładu reakcję dysproporcjonowania chloranu na nadchloran i chlorek.

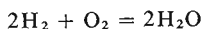
Jeśli reakcja chemiczna jest prowadzona w celu wyodrębnienia np. pierwiastka chemicznego, to substratem głównym będzie zawsze związek chemiczny zawierający ten pierwiastek. Jeśli chcemy np. wydzielić żelazo z rudy żelaznej, czego — jak wiadomo — dokonuje się przez redukcję, to za substrat główny uważamy tlenek żelaza, a za substrat czynny — dowolny w zasadzie reduktor, a więc tlenek węgla, wodór i inne. Czynniki ekonomiczne decydują o wyborze reagenta, który musi być tani. I dlatego w praktyce stosuje się w tym przypadku koks, a właściwie powstający zeń tlenek węgla.

Podczas dobierania substratu głównego dla uzyskania określonego związku chemicznego, będziemy się starali wybrać możliwie łatwo dostępne substancje, których drobinę zawierają wykształcone już elementy strukturalne syntetyzowanego połączenia. Właściwy wybór substratu głównego określa jednoznacznie charakter reagenta, który ma spowodować odpowiednią modyfikację strukturalną substratu głównego i w wyniku tego doprowadzić do otrzymania pożądanego związku chemicznego.

Dobór substratu głównego i odpowiednich reagentów do konkretnego przypadku będzie również warunkowany innymi czynnikami, takimi jak np. szybkość reakcji zależna od możliwości zderzania się z sobą reagujących drobin. Z tego punktu widzenia najchętniej prowadzimy reakcję w fazie gazowej albo w roztworze, wówczas bowiem drobinę mogą się z sobą zderzać w całej dostępnej objętości. Zdarza się jednak dość często, że wybrany substrat jest ciałem stałym. Można wówczas prowadzić reakcję z dostatecznie dużą szybkością pod warunkiem, że reagent będzie znajdował się w fazie gazowej lub ciekłej. W takim przypadku jednak produkt reakcji powinien być gazem lub związkiem rozpuszczalnym w fazie ciekłej, dzięki czemu powierzchnia stałego substratu głównego nie jest pokrywana produktem reakcji, który może uniemożliwić dostęp substratu czynnego.

Istotnym zagadnieniem przy projektowaniu procesów chemicznych jest bilans materiałowy przemiany, mówiący o ilości substratów potrzebnej do uzyskania określonej ilości produktów reakcji. Dla każdej przemiany można sporządzić ogólny teoretyczny bilans materiałowy, wskazujący na proporcje ilościowe pomiędzy produktami a użytymi na ich otrzymanie substratami. W celu sporządzenia tego rodzaju bilansu przedstawiamy przemianę chemiczną w postaci równania zwanego *równaniem reakcji chemicznej*. W równaniu tym zapisujemy symbole substratów z lewej strony, symbole produktów natomiast — z prawej strony, a następnie wprowadzamy odpowiednie współczynniki liczbowe tak, aby suma liczb rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych po obydwu stronach równania była taka sama.

Ogólny bilans materiałowy np. reakcji syntezy wody wyrazimy następującym równaniem:



Równanie to w zapisanej postaci jest zbilansowane zarówno pod względem liczby rdzeni jak i liczby elektronów walencyjnych. Wynika zeń, że dwie drobinny wody powstają w reakcji jednej drobinny tlenu O_2 z dwiema drobinami wodoru H_2 .

Prowadząc przemiany chemiczne nigdy nie operujemy jednak pojedynczymi drobinami, a z reguły ogromnymi ich zbiorami. Równanie reakcji chemicznej jest nie tylko ogólnym bilansem przemiany w skali elementarnej, ale przede wszystkim bilansem reakcji w skali makroskopowej. Posługujemy się tu oczywiście pojęciem mola, które pozwala na wyprowadzenie, na podstawie równania reakcji chemicznej, wniosków odnośnie reagujących ilości molowych. Na naszym przykładzie syntezy wody stwierdzimy, iż dwa mole wody powstały z jednego mola tlenu i dwóch moli wodoru. Jest rzeczą zrozumiałą, że proces chemiczny można prowadzić wychodząc z dowolnej ilości substratów również takich, przy których nie są zachowane wskazane w równaniu proporcje ilościowe. Otrzymane produkty pochodzą jednak zawsze z ilości substratów wynikających z podstawowego bilansu reakcji, który jest ujęty równaniem chemicznym.

Ponieważ masa jednego mola substancji chemicznej jednoznacznie wynika z jej ciężaru cząsteczkowego, równanie chemiczne informuje nas również o masach zużywanych na otrzymanie określonej masy produktu reakcji. W rozważanym przypadku 36 g wody otrzymano z 4 g wodoru i 32 g tlenu. Gdy substraty lub produkty reakcji są gazami, wówczas równanie chemiczne określa również objętości powstałych lub związanych w reakcji substancji gazowych. Z równania stanu gazów doskonałych wynika bowiem, że w warunkach normalnych jeden mol gazu zajmuje objętość 22,4 litra:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 273}{1} = 22,4 \text{ l}$$

Podane równanie syntezy wody z wodoru i tlenu informuje nas również o tym, że 36 g wody otrzymano z 44,8 l wodoru i 22,4 l tlenu (w warunkach normalnych).

Równanie chemiczne umożliwia zatem obliczenie w prosty sposób ilości substancji wyjściowych potrzebnych do otrzymania określonych ilości produktów reakcji przy założeniu 100%-owej wydajności procesu. Na podstawie równania reakcji rozkładu węglanu wapniowego można np. obliczyć, jaką ilość węglanu wapniowego (CaCO_3) należy wyprażyć, aby otrzymać 1 kg tlenku wapniowego CaO :



Z jednego mola CaCO_3 otrzymuje się 1 mol CaO i 1 mol CO_2 . Zatem ze 100 g CaCO_3 uzyskuje się (przy założeniu 100%-owej wydajności) 56 g CaO . Jeżeli przez x oznaczymy ilość węglanu wapniowego potrzebną do otrzymania jednego kilograma tlenku wapniowego, to słuszna jest proporcja:

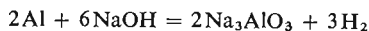
$$\frac{100}{x} = \frac{56}{1000}$$

Stąd:

$$x = \frac{1000 \cdot 100}{56} = 1785 \text{ g}$$

A więc 1 kg CaO otrzymuje się z 1785 g CaCO_3 .

Z równania chemicznego (przy uwzględnieniu równania stanu gazu doskonałego) można też obliczyć objętości otrzymanych w reakcji substancji gazowych. Można np. obliczyć, ile litrów wodoru pod ciśnieniem 2 atm i w temp. 300°K uzyska się działając nadmiarem wodorotlenku sodowego na 81,0 g metalicznego glinu. Równanie reakcji jest następujące:



Z dwóch moli glinu otrzymuje się zatem 3 mole wodoru. W 81 g glinu (cięż. atom. glinu wynosi 27) jest zawarte $81:27 = 3$ mole glinu, a więc:

$$\frac{2}{3} = \frac{3}{x} \quad x = 4,5 \text{ mola}$$

Następnie, posługując się równaniem stanu gazu doskonałego, obliczamy, że 4,5 mola wodoru w temp. 300°K i pod ciśnieniem 2 atm zajmuje objętość:

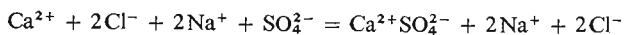
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{4,5 \cdot 0,082 \cdot 300}{2} = 55,3 \text{ l}$$

Ogólny bilans materiałowy przedstawiony równaniem reakcji chemicznej umożliwia — jak widzimy — obliczenie ilości substratów, które zostały zużyte do otrzymania określonej ilości produktu niezależnie od wydajności procesu, lub też na przewidzenie ilości substratów, z których chcemy otrzymać określoną ilość produktu pod warunkiem, że znana jest wydajność procesu. Należy podkreślić, że ogólne równanie bilansowe określa jedynie jakość substratów i produktów oraz stosunki ilościowe, w jakich wchodzi one w reakcję. Równanie chemiczne nie dostarcza natomiast żadnych informacji odnośnie mechanizmu przemiany, jej szybkości oraz wydajności.

5.2. Podział reakcji chemicznych

W zależności od charakteru zmian strukturalnych, będących wynikiem procesu chemicznego, podzielimy reakcje chemiczne na reakcje zewnątrz- i wewnątrzdrobinowe.

Procesy zewnątrzdrobinowe są to takie procesy, w których nie następuje naruszenie struktury wewnętrznej drobin, będących podstawowymi elementami struktury makroskopowej. Przykładem tego rodzaju reakcji może być przemiana, w której z soli łatwo rozpuszczalnej, działając roztworem innej soli, otrzymujemy trudno rozpuszczalny związek, wytrącający się w postaci osadu. Weźmy wodny roztwór chlorku wapniowego, składający się z uwodnionych kationów wapniowych oraz z anionów chlorkowych i dodajmy doń wodnego roztworu siarczanu sodowego, w którym występują swobodne kationy sodowe obok anionów siarczanowych, obdarzonych niezależnym ruchem. Okazuje się, że z otrzymanej mieszaniny jonów jedna para, kation wapniowy i anion siarczanowy, tworzą związek źle rozpuszczalny w wodzie — siarczan wapniowy, który wytrąca się w myśl reakcji:



Jak widzimy, budowa wewnętrzna drobin prostych, biorących udział w tej reakcji, nie uległa zmianie, a powstały nowy związek ma inny skład drobinowy niż wprowadzone do reakcji substraty.

Przystępując do omówienia zagadnień związanych z podziałem wewnątrzdrobinowych

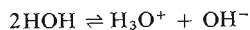
reakcji chemicznych, należy przede wszystkim zastanowić się nad podziałem przemian podstawowych, w których następuje określona jednostkowa zmiana struktury substratu.

W chemii, a szczególnie w chemii nieorganicznej, wyróżnia się dwie klasy przemian podstawowych, a to: *przemiany kwasowo-zasadowe* oraz *przemiany utleniania-redukcji*. Poglądy na temat tych dwóch klas reakcji chemicznych kształtowały się w sposób niezależny, w wyniku czego powstały, oparte na różnych zasadach, teorie tych procesów. Ze względu na to, że w literaturze chemicznej studiujący spotyka się z różnymi powstałymi w ciągu wielu lat definicjami tych reakcji, warto dokonać krótkiego przeglądu ważniejszych ujęć w tej dziedzinie.

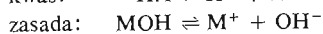
Definicje kwasów i zasad można podzielić na trzy zasadnicze grupy. Do pierwszej grupy zaliczymy te, które wiążą pojęcie kwasu i zasady z właściwościami substratów reakcji kwasowo-zasadowych. Należy tu przede wszystkim omówiona uprzednio *definicja Arrheniusa*. Podział na kwasy i zasady zostaje przeprowadzony na podstawie jakości jonów, na które w roztworach wodnych dysocjują rozpatrywane związki chemiczne. Podstawę stanowią jony powstające w wyniku dysocjacji wody, a więc kationy wodorowe i aniony wodorotlenowe:



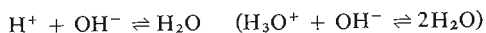
a właściwie:



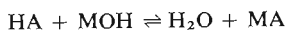
Kwasem nazywamy związek chemiczny, który w roztworze wodnym odszczepia kationy wodorowe (H_3O^+), a zasadą — związek odszczepiający aniony wodorotlenowe:



Definicja Arrheniusa, dotycząca tylko wodnych roztworów związków chemicznych, pozwala na określenie przemiany kwasowo-zasadowej jako reakcji między kationami wodorowymi a anionami wodorotlenowymi, w wyniku której powstają cząsteczki wody:

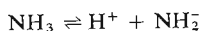


a więc:



Rozszerzenie teorii Arrheniusa na przemiany przebiegające w innych polarnych układach ciekłych, takich jak np. amoniak, prowadzi do tzw. *rozpuszczalnikowej definicji kwasów i zasad Franklina*. Kwas jest tu definiowany jako związek odszczepiający kationy identyczne z kationami, na które dysocjuje rozpuszczalnik, a zasada — jako połączenie odszczepiające identyczne aniony jako rozpuszczalnik.

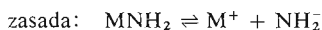
Ograniczając się tu jedynie do jednego przykładu — ciekłego amoniaku jako ośrodka przemian kwasowo-zasadowych — stwierdzimy, iż dysocjuje on na kationy wodorowe H^+ oraz aniony aminowe NH_2^- :



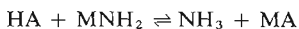
W ciekłym amoniaku, podobnie jak w wodzie, kationy wodorowe są wiązane przez niedysocjowane cząsteczki amoniaku, dysocjacja przebiega więc w sposób następujący:



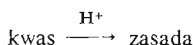
Stąd podział połączeń na kwasy i zasady jest związany z ich dysocjacją:



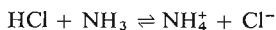
Reakcja kwasowo-zasadowa według teorii rozpuszczalnikowej polega na wytwarzaniu niezdisocjowanych drobin rozpuszczalnika z jonów kwasu i zasady, w rozpatrywanym zaś przypadku na tworzeniu amoniaku:



Druga grupa teorii kwasów i zasad opiera się na mechanizmie procesu kwasowo-zasadowego i jest związana z przebiegiem reakcji kwasowo-zasadowej. Wyróżnimy tu trzy definicje, z których największą (obejmującą najmniejszy zakres przemian) jest *definicja Brönsteda*. Orzeka ona, że reakcja kwasowo-zasadowa polega na wędrówce kationu wodorowego od kwasu do zasady. Kwasem jest związek chemiczny, który w przemianie kwasowo-zasadowej odszczepia kationy wodorowe, zasadą natomiast związek, który wiąże kationy wodorowe. Można to ująć następującym schematem:

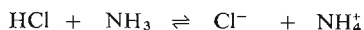
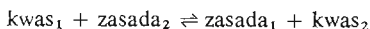


Przykładem reakcji kwasowo-zasadowej, której nie ujmuje teoria rozpuszczalnikowa i którą można zaliczyć do tej klasy dopiero na podstawie teorii Brönsteda, jest przemiana w fazie gazowej między chlorowodorem a amoniakiem:

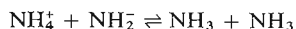
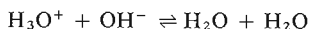


Kwasem jest tu oczywiście chlorowodór, a zasadą — amoniak.

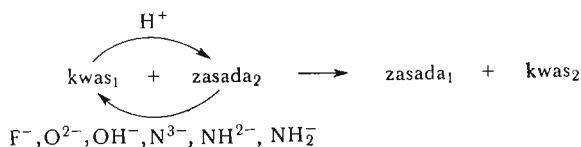
W wyniku przemiany kwasowo-zasadowej omawianego typu kwas odszczepiający proton przekształca się w zasadę — drobinę zdolną do akceptacji protonu, zasada natomiast wiążąca proton przekształca się w kwas — połączenie zdolne do oddania protonu w reakcji chemicznej. W związku z tym reakcja kwasowo-zasadowa, w myśl teorii protonowej, jest dążącym do równowagi układem kwasów i zasad:



Definicja protonowa kwasów i zasad obejmuje jako przypadki szczególne również definicję Arrheniusa oraz definicję rozpuszczalnikową, odniesioną do rozpuszczalników zawierających protony:



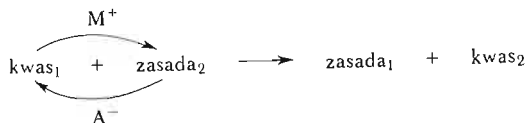
Rozszerzeniem teorii Brönsteda jest *teoria jonotropowa Gutmanna i Lindquista*, według której kwasem nazywamy związek odszczepiający w reakcji proton albo wiążący prosty anion (F^- , O^{2-} , OH^- , N^{3-} , NH_2^- , NH_2^-), zasadą zaś — połączenie, które przyjmuje proton lub odszczepia prosty anion. Definicja jonotropowa pozwala na dalsze rozszerzenie pojęcia kwasu i zasady i objęcie bardzo ważnej klasy przemian, do których należą m.in. reakcje między zasadami a tzw. amfoterycznymi wodorotlenkami. Przemianę kwasowo-zasadową tego rodzaju można ująć ogólnym schematem:



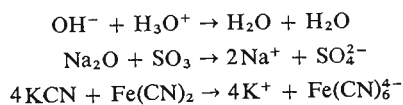
Zilustrujemy ją kilkoma typowymi przykładami, wskazującymi na możliwość objęcia tą definicją zarówno procesów kwasowo-zasadowych zgodnych z teorią protonową jak i innych reakcji:



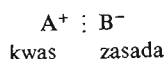
Najszerszą teorią kwasów i zasad tej grupy jest *teoria Usanowicza*, według której kwasem jest związek chemiczny odszczepiający kation lub przyłączający anion, zasadą zaś — połączenie odszczepiające anion lub przyłączające kation, zgodnie ze schematem:



Definicja ta wydaje się jednak być niekiedy zbyt ogólna. Oto typowe przykłady procesów kwasowo-zasadowych w tym ujęciu:

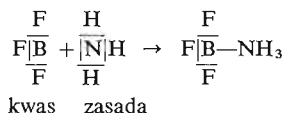


Do trzeciej grupy definicji kwasów i zasad zaliczymy definicje, które wiążą pojęcie kwasu i zasady z budową produktu reakcji kwasowo-zasadowej. Należy tu przede wszystkim wymienić *teorię Lewisa* oraz wywodzącą się z niej *teorię kwasów i zasad miękkich oraz twardych Pirce'a*. W teorii Pirce'a złożony związek chemiczny rozpatruje się jako strukturę zbudowaną z kwasu i zasady, przypisując elektrony wiązań do jednej z drobin:



Przemianą kwasowo-zasadową w myśl teorii Lewisa jest przemiana polegająca na

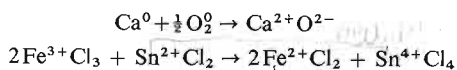
wytworzeniu dwuelektronowego wiązania kowalencyjnego między kwasem a zasadą, przy czym kwasem jest połączenie mające w swej strukturze walencyjnej „łukę elektronową” umożliwiającą związanie dubletu elektronowego zasady. Typowym przykładem tego rodzaju procesu jest reakcja:



Niezależnie od pojęć wprowadzanych dla ujęcia przemian kwasowo-zasadowych rozwijały się pojęcia w zakresie reakcji utleniania i redukcji. Pomijając okres początkowy, kiedy proces utleniania i redukcji wiązano z oddawaniem czy przyłączaniem tlenu lub wodoru, przedstawmy sytuację, która zaistniała w zakresie definiowania przemian utleniania i redukcji w momencie stwierdzenia, iż ich istotą jest wędrówka elektronów. Wprowadzono przede wszystkim określenie reakcji utleniania i redukcji jako przemiany, w której elektron zostaje oddany przez związek ulegający utlenieniu i przechodzi do drobin redukującej się w przemianie. Wyróżnia się więc tu związek chemiczny ulegający utlenieniu i związek ulegający redukcji. Wprowadza się również pojęcie *reduktora*, tj. związku chemicznego, który w reakcji ulega utlenieniu oddając własne elektrony, oraz *utleniacza*, tj. związku chemicznego, który w przemianie ulega redukcji wiążąc elektrony.

Odpowiednikami pojęć reduktor-utleniacz w przemianach kwasowo-zasadowych są terminy kwas i zasada, natomiast określenia „utlenił się w reakcji” czy „zredukował się w reakcji” nie mają swoich odpowiedników w ujęciach kwasów i zasad (należałoby wtedy mówić: „zasada się zakwasiała” tak jak analogicznie „reduktor się utlenił”, a „kwas się uzasadowił” analogicznie do „utleniacz się zredukował”).

Dalszy rozwój pojęć utleniacza i reduktora jest związany z ewolucją pojęcia wartościowości, a w szczególności z wprowadzeniem pojęcia tzw. *stopnia utlenienia*. Na podstawie zmian stopnia utlenienia można określić reduktor jako połączenie zawierające pierwiastek, który w czasie reakcji zwiększa swój stopień utlenienia, a utleniacz jako połączenie zawierające pierwiastek, którego stopień utlenienia w procesie ulega zmniejszeniu:



Oparcie definicji reduktora i utleniacza na zmianie liczby opisującej elementy składowe drobin ma bardzo poważne znaczenie klasyfikacyjne i pozwala na szercgowanie różnych drobin tego samego pierwiastka, przy zastosowaniu osi liczbowej, tak że punkt na osi odzwierciedla strukturę, a przejście od punktu do punktu — przemianę utleniania lub redukcji:

6+	5+	4+	3+	2+	1+	0	1-	2-
SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₆ ²⁻	SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₄ ²⁻			S _n ⁰	S ₂ ²⁻	S ²⁻
S ₂ O ₇ ²⁻		S ₂ O ₅ ²⁻						
SO ₃ ⁰		SO ₂ ⁰		SO ⁰				

Okazuje się, że również definicję kwasów i zasad można ująć za pomocą liczby analogicznej do stopnia utlenienia, która w przemianie kwasowo-zasadowej zmienia się tak,

jak stopień utlenienia w reakcji utleniania i redukcji. Doprowadza nas to w rezultacie do jednolitej teorii w zakresie przemian kwasowo-zasadowych i utleniania-redukcji.

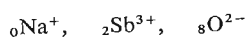
Przy jednolitym ujęciu tych procesów, za pomocą analogicznie sformułowanej wielkości liczbowej, celowym jest odpowiednie znormalizowanie stopnia utlenienia, tak by identyczne pod względem budowy elektronowej struktury opisywane były taką samą wartością liczbową. Wprowadzimy w miejsce stopnia utlenienia G_{ox} liczbę e_w zdefiniowaną następującym równaniem:

$$e_w = e_0 - G_{ox}$$

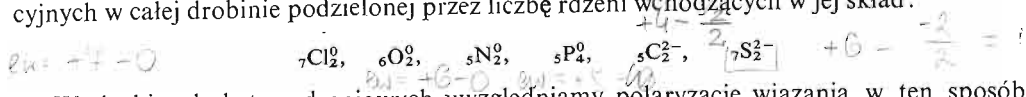
gdzie e_0 — ładunek rdzenia rozpatrywanego pierwiastka.

Rozważając sens fizyczny liczby e_w dochodzimy do wniosku, iż opisuje ona walencyjne otoczenie elektronowe rdzenia, ujmując liczbę elektronów należących do rdzenia danego pierwiastka.

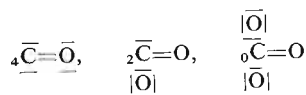
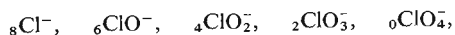
W drobinach jednordzeniowych liczba e_w jest po prostu równa liczbie elektronów walencyjnych (wartość liczby e_w zapisujemy jako indeks dolny przed symbolem rdzenia):



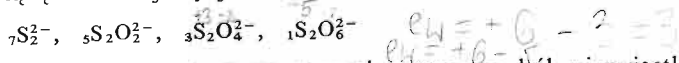
W przypadku drobin homordzeniowych liczba e_w jest równa liczbie elektronów walencyjnych w całej drobinie podzielonej przez liczbę rdzeni wchodzących w jej skład:



W drobinach heterordzeniowych uwzględniamy polaryzację wiązania w ten sposób, że przypisujemy elektrony wiązania spolaryzowanego do rdzenia bardziej elektroujemnego. W ten sposób pierwiastek silniej elektroujemny ma w związku z reguły pełne otoczenie elektronowe, a pierwiastek mniej elektroujemny, stanowiący zazwyczaj centrum koordynacji, może mieć różne liczby wolnych elektronów. W takim przypadku liczbę e_w odnosimy do pierwiastka stanowiącego centrum koordynacji:

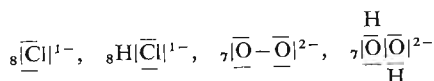


W przypadku drobin bardziej złożonych, których rdzenie centralne są połączone bezpośrednio z sobą, elektrony wiążące traktujemy jako elektrony wolne (e_w). Na przykład:



We wszystkich tych przypadkach aniony tlenkowe skoordynowane wokół pierwiastka centralnego miały liczbę e_w równą 8.

Wprowadzenie protonu do orbitalu walencyjnego nie zmienia wartości liczby e_w (tak jak i nie zmienia stopnia utlenienia):



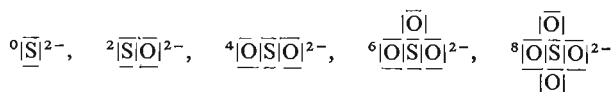
Za pomocą tak wyprowadzonej wartości liczbowej można ujmować reakcję utleniania i redukcji w następujący sposób: substancja utleniana zmniejsza swą liczbę e_w , substancja redukowana natomiast zwiększa liczbę e_w . Odwrotnie będzie się przedstawiała sprawa

z reduktorem i utleniaczem. Reduktor jest dawcą elektronów, co powoduje zmniejszenie liczby e_w , utleniacz natomiast, jako akceptor elektronów, zwiększa w procesie liczbę e_w .

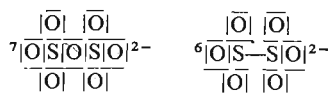
Rozpatrując proces kwasowo-zasadowy w zakresie teorii jonotropowej, można wprowadzić analogiczną do liczby e_w liczbę e_z , którą definiujemy jako:

$$e_z = G_{ox} - \frac{q}{n}$$

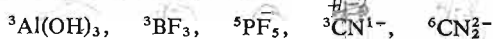
gdzie q — ładunek drobiny, n — liczba bezpośrednio powiązanych z sobą rdzeni tego samego pierwiastka, opisywanego liczbą e_z . Liczba e_z wyraża ładunek w jednostkach elementarnych, wniesiony przez podstawniki koordynacji do otoczenia rdzenia centralnego. W przypadku jednordzeniowego centrum koordynacji liczba e_z może przybierać wartości (liczbę e_z zapisujemy z lewej strony u góry):



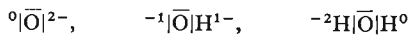
W przypadku kilkurdzeniowego centrum koordynacji liczbę e_z wyrażamy w stosunku do pojedynczego rdzenia centralnego, dzieląc ładunek wniesiony przez podstawniki przez liczbę rdzeni centralnych:



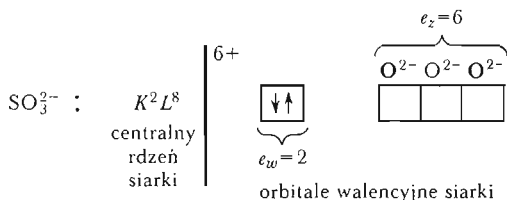
Podobnie wyznacza się liczbę e_z w połączeniach z fluorem, azotem, anionami wodorotlenowymi oraz w połączeniach heteropodstawnikowych:



Wprowadzone protony zmniejszają liczbę e_z o 1, na skutek czego centrum koordynacji może być w niektórych przypadkach opisane ujemną liczbą e_z :

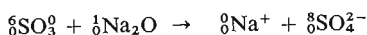
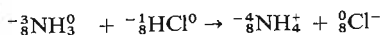


Liczby e_z i e_w opisują więc otoczenie elektronowo-podstawnikowe określonego rdzenia drobiny, który został uznany za centrum koordynacji:

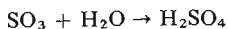


Nawiązując do teorii jonotropowej stwierdzimy, że kwasem jest związek chemiczny, w którym jeden z rdzeni (uznany za centralny) zwiększa swą liczbę e_z , co odpowiada przyłączeniu prostego anionu lub odszczepieniu kationu wodorowego. Zasadą natomiast

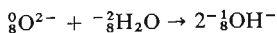
jest związek chemiczny, w którym rdzeń uznany za centralny zmniejsza w procesie liczbę e_z na skutek oddania prostego anionu lub związania protonu. Rozpatrzmy proste przykłady:



Liczby e_z i e_w można również przypisywać podstawnikom koordynacji, traktując je jako elementy izolowane. Skoordynowany anion tlenkowy jest opisany następującymi liczbami: $^0\text{O}^{2-}$, a anion wodorotlenowy: $^{-1}\text{OH}^-$. Można rozszerzyć w ten sposób zastosowanie liczby e_z w celu uzasadnienia kwasowo-zasadowego charakteru reakcji tlenków niemetali z wodą:



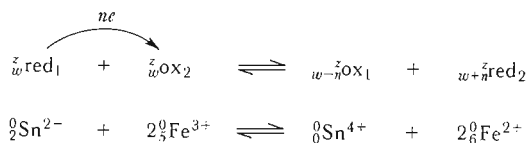
Proces taki polega na wprowadzeniu w miejsce podstawnika O^{2-} dwóch podstawników OH^- . Liczby e_z i e_w centralnego rdzenia siarki nie uległy zmianie, zmieniły się natomiast liczby e_z podstawników, co świadczy o procesie kwasowo-zasadowym:



Za pomocą tak wyprowadzonych liczb e_z i e_w można sformułować jednolitą teorię kwasów-zasad oraz reduktorów-utleniaczy. Należy tu przede wszystkim wyciągnąć wnioski z braku odpowiedników pewnych pojęć stosowanych w zakresie utleniania i redukcji w terminologii służącej do opisu przemian kwasowo-zasadowych. Pojęciu kwasu i zasady odpowiada pojęcie utleniacza i reduktora. Natomiast odpowiedników pojęć utlenianie i redukcja brak w opisie przemian kwasowo-zasadowych. Z tego też względu w teorii jednolitej będziemy posługiwać się tylko pojęciami reduktorów i utleniaczy oraz kwasów i zasad, stosując następujące skróty literowe dla ich wyrażenia: reduktor — red, utleniacz — ox, zasada — bas, kwas — ac.

Drobinę biorącą udział w reakcji opisujemy dwiema liczbami e_z i e_w , przy czym liczbę e_z zapisujemy w postaci wskaźnika górnego, a liczbę e_w w postaci wskaźnika dolnego, przed symbolami drobin. Zmiany liczb e_z świadczą o przebiegu procesu bas-ac, zmiany natomiast liczby e_w — o procesie typu red-ox.

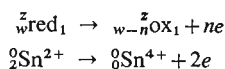
Reakcja utleniania i redukcji (red-ox) polega na wymianie elektronów, co powoduje odpowiednie zmiany e_w :



Para reduktor-utleniacz w procesie red-ox przechodzi w nową parę utleniacz-reduktor po stronie produktów reakcji.

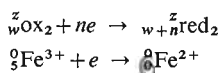
Przedstawiony proces można rozdzielić na dwie reakcje jednostkowe (połówkowe), w których następuje uwolnienie lub pobranie elektronów. Jednostkową przemianę re-

duktora zapiszemy:

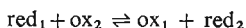


Reduktor przeszedł w utleniacz z uwolnieniem dwóch elektronów.

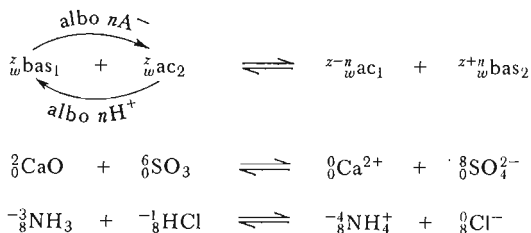
Podobnie przedstawimy jednostkową przemianę utleniania, w której utleniacz zwiąże elektrony przechodząc w reduktor (połączenie mające zdolność do oddawania elektronów):



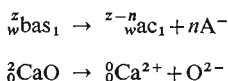
Reduktor red_1 zatem przechodząc w formę utlenioną ox_1 staje się potencjalnym utleniaczem, odwrotnie zaś utleniacz ox_2 przyłączając elektrony staje się potencjalnym reduktorem red_2 . Cały proces utleniania i redukcji dochodzi do stanu równowagi dynamicznej w układzie dwóch par reduktor-utleniacz i utleniacz-reduktor:



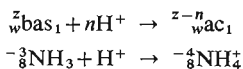
Odrębnym typem przemiany są procesy kwasowo-zasadowe polegające albo na wymianie anionów — podstawników, albo na wymianie protonów:



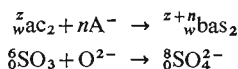
I w tym przypadku łatwo wykazać, że reakcja bas-ac składa się z dwóch procesów jednostkowych (połówkowych), przy czym jednostkową przemianą zasady jest albo proces, w którym biorą udział aniony stanowiące podstawniki koordynacji:



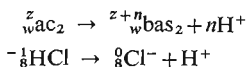
albo też proces, w którym biorą udział kationy wodorowe:



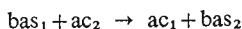
Jednostkową przemianą kwasu natomiast jest albo proces, w którym zostają związane aniony:



albo też proces, w którym uwalniają się kationy wodorowe:



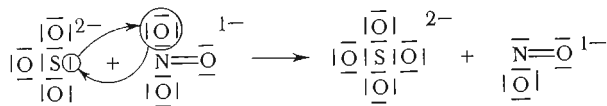
Kwas ac_2 po zwiększeniu w procesie liczby e_z staje się zasadą bas_2 , a zasada bas_1 kwasem ac_1 . Proces kwasowo-zasadowy (podobnie jak utleniania i redukcji) dochodzi więc do równowagi w układzie dwóch par: zasada-kwas i kwas-zasada:



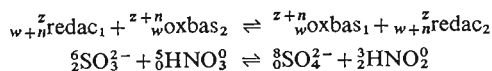
W ramach omawianej jednolitej teorii reakcji red-ox i bas-ac, należy wyróżnić jeszcze jeden typ przemiany prostej, w której występuje szczególne sprzężenie omawianych procesów, polegające albo na wymianie ujemnych podstawników koordynacyjnych na równoważną im ładunkiem liczbę elektronów, albo też niekiedy na wymianie dwóch protonów i dubletu elektronowego (a więc jak gdyby cząsteczki wodoru). Do reakcji takich należy np. proces utleniania siarczynu sodowego kwasem azotowym:



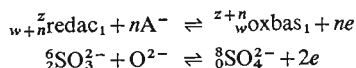
co przedstawimy strukturalnie z pominięciem jonów Na^+ :



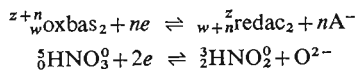
W procesie tym, w odpowiadających sobie drobinach substratów i produktów, zachowana jest stałość sumy liczb e_z i e_w , przy czym występuje sprzężony proces red-ox i ac-bas, polegający na wymianie anionu tlenkowego z dubletem elektronowym. Zgodnie z przedstawionym sposobem ujmowania procesów utleniania-redukcji i kwasowo-zasadowych, można tego typu reakcje zapisać w następujący sposób:



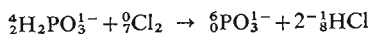
W tym najogólniejszym przypadku reakcji sprzężonej, substraty ujawniają zarówno swe cechy kwasowo-zasadowe jak i utleniająco-redukujące. Procesy jednostkowe są nieco bardziej złożone. Połówkowa przemiana redac polega w omawianym przypadku na związaniu anionu przy jednoczesnym uwolnieniu elektronów:



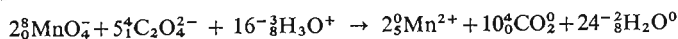
analogicznie, druga przemiana jednostkowa wyrażona jest równaniem:



Do znacznie rzadszych należą procesy sprzężone, w których następuje wymiana dwóch protonów wraz z dubletem elektronowym. Z punktu widzenia zmian liczb e_z i e_w reakcja taka należy również do typu reakcji sprzężonych. Przykładem takiego procesu może być przemiana:



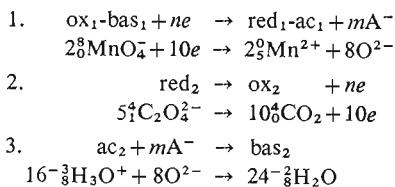
W ramach jednolitej teorii kwasów-zasad i reduktorów-utleniaczy wyróżnimy na koniec procesy mieszane, w których nie występuje sprzężenie $e_z + e_w = \text{const.}$ Są to reakcje chemiczne, w których biorą udział pierwiastki przejściowe i w których obok reakcji red-ox przebiega niesprężona przemiana ac-bas, jak to ma miejsce w przypadku:



co można ująć ogólnie:



Możemy tu wyróżnić trzy reakcje połówkowe:



Proces niesprzężony od sprzężonego odróżniamy kreską dzielącą symbole ox-bas i red-ac, tak jak to wskazano w przytoczonym przykładzie.

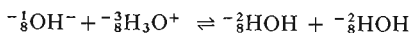
5.3. Reakcje kwasowo-zasadowe

Ze względu na duże znaczenie wody jako ośrodka, w którym przeprowadzamy reakcje chemiczne, rozpatrzmy bardziej szczegółowo przede wszystkim procesy kwasowo-zasadowe przebiegające w środowisku wodnym. W tym celu w olbrzymiej większości przypadków wystarczy całkowicie teoria Arrheniusa, która może być rozpatrywana jako szczególny przypadek szerszych teorii, a w szczególności teorii Brönsteda albo jednolitej teorii kwasów i zasad oraz utleniaczy i reduktorów.

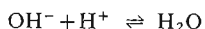
Rozpatrzmy, opierając się na teorii jednolitej, ważniejsze reakcje kwasowo-zasadowe przebiegające w środowisku wodnym.

Związki, zawierające grupy wodorotlenowe, dysocjują w roztworach wodnych odszczepiając bądź aniony wodorotlenowe, bądź też kationy wodorowe, albo dysocjują w nieznacznym stopniu odszczepiając w różnych proporcjach oba rodzaje jonów, tworzących się podczas autodysocjacji wody. Obok tych tzw. zasad, kwasów oraz amfoterów, w skład których wchodzi tlen i wodór, znamy, jak wiadomo, kwasy beztlenowe. Stanowią one nieliczną, acz ważną, klasę związków, takich jak chlorowodór, siarkowodór itp.

Kation wodorowy odszczepiany przez kwas w roztworze wodnym wiąże się z drobinami rozpuszczalnika, tworząc jednododatnie jony hydroniowe $\text{}^{-3}\text{H}_3\text{O}^+$. Proces kwasowo-zasadowy w roztworze wodnym omawianych tu kwasów i zasad polega na reakcji między anionami wodorotlenowymi odszczepianymi przez zasadę a kationami hydroniowymi pochodzącymi z jonów wodorowych kwasu:



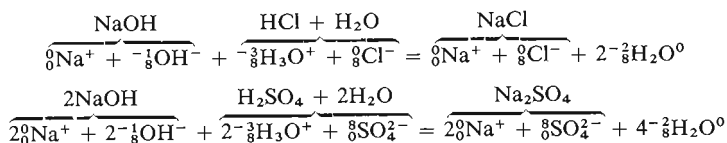
co można zapisać w sposób uproszczony:



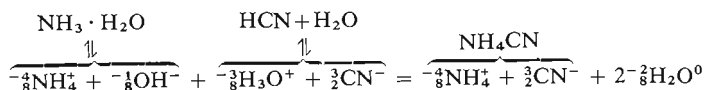
Zasadą w tym przypadku jest anion wodorotlenowy OH^- , kwasem natomiast kation hydroniowy H_3O^+ . Stąd też związki chemiczne odszczepiające w wodzie kationy hydroniowe mają właściwości kwasów, a związki odszczepiające aniony wodorotlenowe mają charakter zasad.

Każdy proces, przebiegający w roztworze wodnym, którego istotę stanowi odtwarzanie drobin wody z kationów wodorowych i anionów wodorotlenowych, jest procesem kwasowo-zasadowym, noszącym nazwę *reakcji zobojętniania*. Pojęcie to można rozszerzyć na

inne rozpuszczalniki opierając się na tzw. teorii rozpuszczalnikowej kwasów i zasad. Podamy po kilka przykładów reakcji zobojętniania, przebiegających między mocnymi (dobrze zdysocjowanymi) kwasami i mocnymi zasadami:

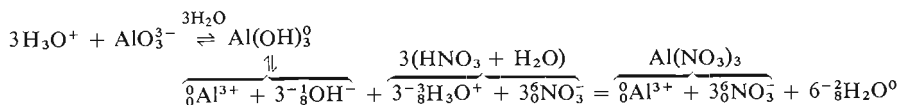


Podobnie będą reagować słabe elektrolity o właściwościach kwasowych z elektrolitami o właściwościach zasadowych:

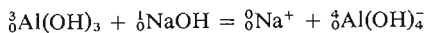


Oba słabe elektrolity: rozpuszczony w wodzie amoniak i cyjanowodór, są w równowadze z jonami, na które dysocjują. Reakcja kwasowo-zasadowa między anionami OH^- a kationami H_3O^+ powoduje usuwanie tych jonów z roztworu, wskutek czego zostaje naruszona równowaga dysocjacji amoniaku (nowe porcje amoniaku rozpadają się na jony) oraz równowaga dysocjacji cyjanowodoru (dalszy rozpad tego związku na jony). Stan równowagi dynamicznej polega bowiem na zrównaniu się szybkości dwóch przeciwnych sobie procesów. Usunięcie jednego z jonów powoduje zmniejszenie się szybkości „asocjacji” do zera. Szybkość dysocjacji, wyrażana liczbą drobin ulegających rozpadowi w jednostce czasu, pozostaje bez zmiany, wskutek czego nowe drobinny będą rozpadać się na jony aż do osiągnięcia nowej równowagi. W rozpatrywanym przypadku postępująca reakcja kwasowo-zasadowa między jonami uniemożliwia osiągnięcie tego stanu i w rezultacie otrzymuje się wodę i cyjanek amonowy.

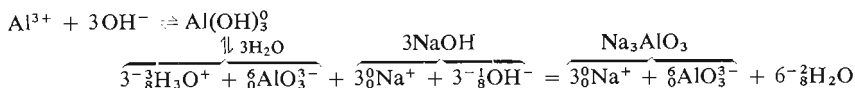
Na pograniczu między typowymi kwasami, odszczepiającymi w wodzie kationy wodorowe, a typowymi zasadami, odszczepiającymi aniony wodorotlenowe, występuje grupa związków chemicznych — amfoterów, które w reakcjach kwasowo-zasadowych, przebiegających w roztworach wodnych, mogą zachowywać się jak kwas bądź jak zasada. Amfotery reagują z kwasami tak jak zasady, przy czym mechanizm tej przemiany jest identyczny z opisanym uprzednio, np.:



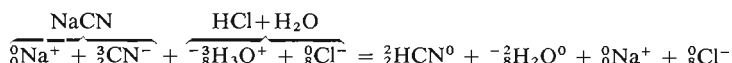
Reakcje amfoterów z zasadami, mimo iż przebiegają w roztworze wodnym, nie mogą być ujęte za pomocą teorii Arrheniusa ani nawet za pomocą teorii Brönsteda. Proces bowiem polega na wiązaniu anionów wodorotlenowych, czemu towarzyszy odpowiednia zmiana liczby e_z :



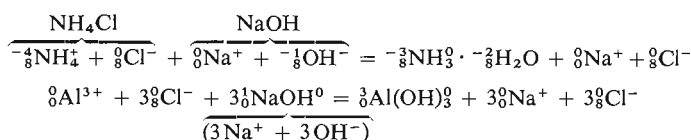
Jedynie podczas stapiania wodorotlenku glinowego z wodorotlenkiem sodowym przebiega reakcja, którą można by traktować jako proces odwrotny do reakcji między kwasem a wodorotlenkiem glinowym w roztworze wodnym:



Reakcje kwasowo-zasadowe w roztworach wodnych mogą przebiegać nie tylko z udziałem kationów wodorowych i anionów wodorotlenowych, ale również z udziałem tylko kationów wodorowych albo tylko anionów wodorotlenowych. Jeśli np. podzielimy typowym kwasem, zawierającym ruchliwe kationy wodorowe, na heterodrobinowy związek chemiczny o wiązaniu jonowym, którego anion silniej wiąże protony niż anion kwasu, to protony przejdą do drobiny, w której zostaną związane silniej. Nastąpi przy tym odpowiednia zmiana liczby e_z , charakterystyczna dla przemiany kwasowo-zasadowej. Przykładem tego rodzaju reakcji może być proces przebiegający między chlorowodorem a cyjankiem sodowym:

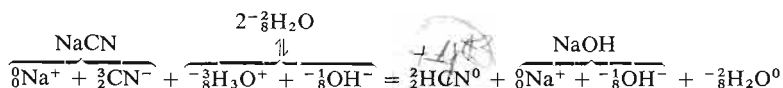


W reakcji tej kwasem okazał się chlorowódor (a właściwie kation hydroniowy), zasadą zaś anion cyjanowy. Podobnie jest możliwa reakcja kwasowo-zasadowa, przebiegająca jedynie przy udziale anionów wodorotlenowych, jeśli nastąpi przemieszczenie anionów wodorotlenowych od związku, mającego charakter zasady, do drobiny, z którą będą one silniej związane, np.:



Szczególnym przypadkiem przemiany kwasowo-zasadowej, w której bierze udział woda reagując jako kwas lub jako zasada, jest *proces hydrolizy*, polegający na wiązaniu kationów wodorowych lub anionów wodorotlenowych, pochodzących z dysocjacji wody, przez jony pewnych związków heterodrobinowych. W rezultacie zostaje naruszona równowaga dysocjacji wody, tak że w roztworze wystąpi nadmiar kationów wodorowych lub nadmiar anionów wodorotlenowych. Stąd może się zdarzyć, że odczyn wodnego roztworu heterodrobinowego związku o wiązaniu jonowym będzie kwaśny (wskutek przewagi kationów wodorowych) lub zasadowy (wskutek przewagi anionów wodorotlenowych). Rozpatrzmy to na kilku przykładach.

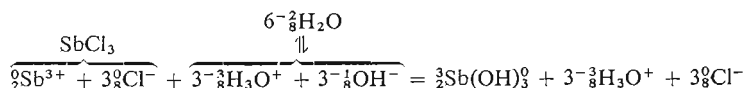
Cyjanek sodowy rozpuszczony w wodzie rozpada się na kationy sodowe i aniony cyjanowe. Aniony CN^- wiążą protony pochodzące z dysocjacji wody tworząc słabo zdysocjowany cyjanowódor. Kationy sodowe natomiast nie reagują z anionami wodorotlenowymi, ponieważ wodorotlenek sodowy jest połączeniem o wiązaniu jonowym, dysocjującym całkowicie. Przebieg reakcji cyjanku sodowego z wodą przedstawia równanie:



W przemianie tej aniony cyjanowe zachowują się jak zasada zmniejszając liczbę e_z : $\text{CN}^- \rightarrow \text{HCN}$, woda natomiast zachowuje się jak kwas zwiększając liczbę e_z : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$. Mechanizm procesu jest dość złożony. Aniony cyjanowe wiążą kationy wodorowe pochodzące z dysocjacji wody, usuwając tym samym jony hydroniowe H_3O^+ ze środowiska reakcji. Narusza to stan równowagi dysocjacji wody. Wskutek niedoboru kationów hydroniowych szybkość reakcji łączenia się jonów wody maleje przy zachowaniu takiej samej szybkości dysocjacji wody. W wyniku tego nowa ilość drobin

wody rozpada się na jony. Kationy wodorowe są jednak w dalszym ciągu wiązane przez aniony cyjanokowe i równowaga zostaje ponownie naruszona. W ten sposób powstaje cyjanowodor oraz pewien nadmiar anionów OH^- , pochodzący z dysocjacji wody, odpowiadający ilościowo ubytkowi anionów cyjanokowych. W rezultacie bilans ładunku całego układu pozostanie w dalszym ciągu zerowy. Powstałe aniony wodorotlenowe mogą z kolei wiązać protony z cyjanowodoru, przy czym jest to tym bardziej prawdopodobne, im stężenie anionów wodorotlenowych jest większe. W miarę zatem nagromadzenia się anionów wodorotlenowych coraz bardziej prawdopodobna staje się reakcja odwrotna, w której z wodorotlenku sodowego i cyjanowodoru odtwarza się cyjanek sodowy i woda. W krótkim czasie dochodzi do zrównania szybkości wszystkich procesów, przebiegających w przeciwnych kierunkach, i do ustalenia się stanu równowagi w całym układzie, w którym obok jonów pochodzących z cyjanu sodowego znajduje się pewien nadmiar anionów OH^- , nadając odczyn alkaliczny roztworowi, oraz niezdisocjowane drobiny cyjanowodoru.

Podobnie przebiega reakcja między jonami związku heterodrobinowego, którego kation wykazuje zdolność do wiązania anionów wodorotlenowych. W roztworze nagromadzi się wtedy pewna liczba kationów wodorowych, nadających roztworowi odczyn kwaśny. Rozpuszczając w wodzie chlorek antymonawy obserwujemy proces, w którym kationy antymonawe wiążą aniony wodorotlenowe, tworząc trudno rozpuszczalny wodorotlenek antymonawy. Wskutek naruszenia równowagi dysocjacji wody ustala się w całym układzie taka równowaga, że obok kationów antymonawych i anionów chlorkowych występuje wodorotlenek antymonawy oraz zdysocjowany kwas solny:



W reakcji tej jony antymonawe zachowują się jak kwas zwiększając liczbę e_z : $\frac{0}{2}\text{Sb}^{3+} \rightarrow \frac{3}{2}\text{Sb(OH)}_3$, woda natomiast reaguje jak zasada: $-\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O} \rightarrow -\frac{2}{3}\text{H}_3\text{O}^+$.

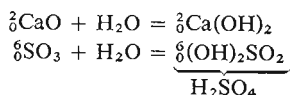
W dużo większym stopniu ulegają hydrolizie związki heterodrobinowe, zbudowane z jonów mających zdolność zarówno do wiązania kationów wodorowych jak i anionów wodorotlenowych. Związki heterodrobinowe zbudowane z jonów nie mających zdolności ani do wiązania kationów wodorowych, ani do wiązania anionów wodorotlenowych nie ulegają hydrolizie. Na przykład chlorek sodowy nie reaguje z jonami wody, gdyż zarówno chlorowodor jak i wodorotlenek sodowy, które mogłyby powstać w wyniku takiej przemiany, są związkami dysocjującymi w wodzie całkowicie.

Obok procesów kwasowo-zasadowych przebiegających w roztworze wodnym, w których biorą udział kationy hydroniowe i aniony wodorotlenowe, znamy wiele reakcji, których istotą jest tworzenie się anionów wodorotlenowych z anionów lub anionoidów tlenowych i wody. Do procesów tego rodzaju należą przede wszystkim reakcje tlenków z wodą.

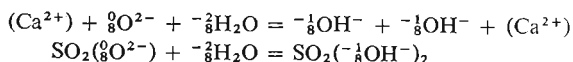
Jak powszechnie wiadomo, tlenki można podzielić na reagujące i nie reagujące z wodą podczas ich rozpuszczania. Do tlenków reagujących z wodą należą tlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych (tlenki pierwiastków grupy I i II układu okresowego) oraz tlenki niemetalu: chloru, siarki, fosforu itp. Ogromna jednak większość tlenków, do których należą niektóre tlenki pierwiastków głównych, jak np. ołowiu, krzemu, glinu, oraz większość tlenków pierwiastków przejściowych i wewnątrzprzejściowych, nie reaguje z wodą.

Tlenki pierwiastków głównych roztwarzając się w wodzie reagują z nią tak, że z anio-

nów tlenkowych i wody powstają aniony wodorotlenowe, związane z pierwiastkiem o małej elektroujemności wiązaniem jonowym, a z pierwiastkiem o znacznej elektroujemności wiązaniem atomowym spolaryzowanym:

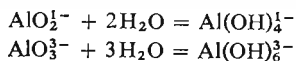


Widzimy, że w procesie tym liczby e_z pierwiastków centralnych nie uległy zmianie, łatwo natomiast można wykazać, że zmieniły się liczby e_z anionów czy anionoidów tlenkowych. Rozpatrując obydwie przykładowo podane przemiany wykażemy na podstawie zmiany liczb e_z , że mają one charakter procesów kwasowo-zasadowych:

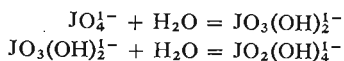


Z punktu widzenia liczb e_z i e_w pierwiastków centralnych omawiane reakcje rozpuszczania tlenku metalicznego i niemetalicznego w wodzie nie mają charakteru przemian kwasowo-zasadowych. Nastąpiła jedynie zamiana przeciwjonów (w CaO) czy podstawników koordynacji (w SO_3) na aniony wodorotlenowe. Ani wapń, ani siarka nie brały więc udziału w procesie kwasowo-zasadowym. Natomiast aniony tlenkowe w procesie rozpuszczania reagowały w obydwu przypadkach jak zasada, wiążąc protony z wody, która brała udział w procesie w charakterze kwasu.

Jednak nie tylko tlenki mają zdolność do tego rodzaju reakcji. Ulegają jej często również aniony kwasów tlenowych zwłaszcza wtedy, kiedy pierwiastek centralny odznacza się mniejszą elektroujemnością. Energicznie reagują z wodą aniony tlenkowe, powstałe w reakcji amfoterów z zasadami, prowadzonej na drodze suchej. Aniony glinianowe AlO_2^{1-} i AlO_3^{3-} reagują z wodą, tworząc aniony cztero- lub sześćhydroksyglinianowe:

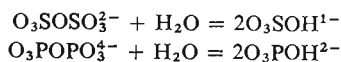


Podobnie reagują również aniony kwasowe pierwiastków o mniejszej elektroujemności, jak np. anion nadjodanowy, który pod działaniem wody przechodzi w anion kwasu mezo- lub ortonadjodowego:



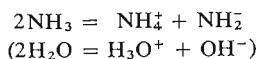
Proces polega na zastępowaniu anionu tlenkowego dwoma anionami wodorotlenowymi i jest procesem kwasowo-zasadowym podstawników tlenkowych i wody.

Reakcjom tego rodzaju ulegają również aniony tlenkowe stanowiące tzw. mostki tlenowe w bardziej złożonych układach strukturalnych. Na przykład anionoidy tlenkowe mostków tlenowych w anionie kwasu dwusiarkowego i dwufosforowego są zdolne do reakcji z wodą, przebiegającej zgodnie z omówionym mechanizmem:



Procesy kwasowo-zasadowe mogą przebiegać oczywiście nie tylko w wodzie, ale również i w innych ciekłych rozpuszczalnikach. Układ przemian kwasowo-zasadowych w rozpuszczalnikach, których autodysocjacja, podobnie jak w przypadku wody, prowadzi do odszczepienia kationów wodorowych, wykazuje wiele analogii do wodnego układu prze-

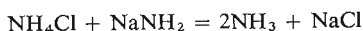
mian kwasowo-zasadowych. Autodysocjacja ciekłego amoniaku jest przedstawiona równaniem:



A więc związki, które w roztworze amoniakalnym odszczepiają kationy amonowe, są kwasami, a związki, odszczepiające aniony amidkowe — zasadami. Reakcja zobojętniania polega na odtwarzaniu cząsteczek amoniaku z kationów pochodzących z dysocjacji kwasu i anionów zasady:

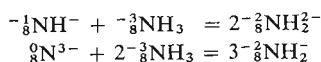


Działając np. chlorkiem amonowym na amidek sodowy w roztworze amoniakalnym dochodzimy w reakcji zobojętniania do amoniaku i chlorku sodowego:



I w tym przypadku można wskazać wiele typowych procesów zobojętniania, w których biorą udział elektrolity mocne oraz mocne i słabe. Sole, wywodzące się ze słabych kwasów lub zasad, ulegają *amonolizie* (proces analogiczny do hydrolizy).

Bardziej rozbudowane są natomiast reakcje kwasowo-zasadowe, w których biorą udział aniony uboższe w protony. W przypadku wody mieliśmy do czynienia obok anionu OH^- , pochodzącego z autodysocjacji wody, jedynie z anionami tlenkowymi, które miały zdolność do reagowania z wodą z utworzeniem anionów wodorotlenowych. Procesy kwasowo-zasadowe tego typu w układzie amoniakalnym mogą polegać na reakcji amoniaku z anionami imidkowymi NH^- i azotkowymi N^{3-} :

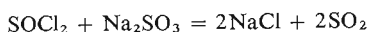


A zatem azotki typu Na_3N i imidki typu Na_2NH ulegają w amoniaku procesom prowadzącym do otrzymania amidków NaNH_2 .

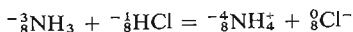
W rozpuszczalnikach aprotycznych (nie zawierających protonów), których autodysocjacja prowadzi jednak do otrzymania kationu i anionu, procesy kwasowo-zasadowe polegają również na odtwarzaniu cząsteczek rozpuszczalnika z kationów kwasu i anionów zasady. W ciekłym dwutlenku siarki, którego autodysocjacja przedstawiona jest równaniem:



reakcja zobojętniania polega na odtwarzaniu dwutlenku siarki z kationów sulfurylowych SO^{2+} i anionów siarczynowych SO_2^- . Przykładem takiej reakcji może być proces przebiegający między chlorkiem siarczyny a siarczynem sodowym:

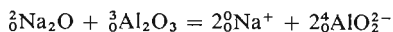


Przemiany kwasowo-zasadowe mogą przebiegać również w układach bezrozpuszczalnikowych w fazie gazowej lub w ciekłym układzie kwasu i zasady, nie zawierających obcych elementów strukturalnych, a więc np. w stanie stopionym. Klasycznym przykładem reakcji przebiegającej w fazie gazowej jest proces między amoniakiem a chlorowodorem, prowadzący do powstania chlorku amonowego. Proces ten tłumaczy już teoria protonowa Brönsteda, a w ujęciu teorii jednolitej można go przedstawić równaniem:

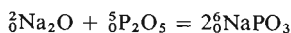


Podobnych przykładów można przytoczyć oczywiście więcej.

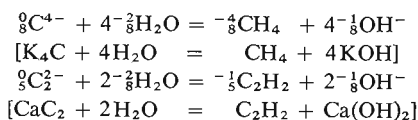
W stanie stopionym (ciekłym) reagują łatwo tlenki pierwiastków różniących się elektroujemnością. Tego rodzaju proces kwasowo-zasadowy można wytłumaczyć dopiero przy zastosowaniu teorii jonotropowej, polega on bowiem na przemieszczeniu anionu tlenkowego. Stapiając np. tlenek glinowy z tlenkiem sodowym otrzymujemy glinian sodowy:



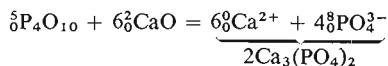
Proces tego rodzaju przebiega tym energiczniej, im różnica elektroujemności jest większa. Tlenek potasowy np. reaguje bardzo łatwo z pięciotlenkiem fosforu, tworząc w zależności od ilości użytych w reakcji substratów albo meta-, albo dwu-, albo ortofosforany:



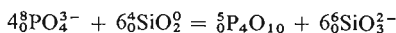
Procesy kwasowo-zasadowe mogą przebiegać również w fazie stałej, ze względu jednak na utrudnioną dyfuzję substratów mają one charakter bardzo powolny. Omawiane procesy między tlenkami, przebiegające szybko w stanie stopionym, zachodzą także w stanie stałym, bez porównania jednak wolniej. Układ substratów, stanowiących odrębne ciała stałe, jest układem heterofazowym. Znacznie szybciej przebiegają procesy kwasowo-zasadowe w takich układach heterofazowych, w których przynajmniej jeden z reagentów tworzy fazę płynną (ciekłą lub gazową). Jako przykład można przytoczyć reakcje między węglkami i wodą, prowadzące do otrzymania węglowodorów:



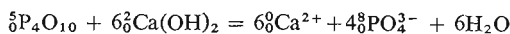
W nawiązaniu do podziału procesów utleniania i redukcji wskażemy na dwa zasadniczo odrębne typy reakcji kwasowo-zasadowych. Jednym z nich są przemiany, które przebiegają pod wpływem działania określonego reagenta, o charakterze kwasu lub zasady, na substrat główny. Należą do nich np. przebiegające pod wpływem zasad procesy anionizacji:



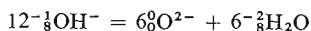
jak i reakcje deanionizacji przebiegające pod wpływem kwasów:



Źródłem anionów tlenkowych mogą być również aniony wodorotlenowe, które przekształcają się w wodę odszczepiając anion tlenkowy, wiązany jako podstawnik koordynacji:

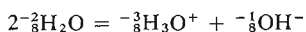


Istotną częścią tego procesu jest reakcja grup wodorotlenowych:



Przemiana ta należy do drugiego typu reakcji kwasowo-zasadowych, przebiega bowiem jak gdyby bez udziału reagenta i polega na rozpadzie jednego rodzaju drobin, o określonym e_z , na drobiny opisane mniejszą i większą wartością liczby e_z . Wynika stąd, że jedne i te same drobiny reagowały względem siebie jak kwas i jak zasada. Liczba tego rodzaju procesów nie jest mała. Należą do nich przede wszystkim omówione już reakcje autodysocjacji wody, amoniaku, dwutlenku siarki itd. W ramach rozpatrywanego typu wyróżniamy dwa podtypy przemian względem siebie odwrotnych. Odwrotnością reakcji autodysocjacji

wody, którą można wyrazić równaniem:



jest proces zobojętniania w roztworze wodnym, polegający na otrzymaniu drobin opisanych takimi samymi liczbami e_z z dwóch drobin o różnych, odpowiednio mniejszych i większych liczbach e_z :



Analogiczne procesy utleniania i redukcji noszą nazwę *reakcji dys- i synproporcjonowania*.

Proponuje się rozszerzyć ten termin również na procesy kwasowo-zasadowe z dodaniem dla odróżnienia przymiotnika „kwasowo-zasadowe”. W ten sposób reakcja autodysocjacji wody jest przykładem procesu dysproporcjonowania kwasowo-zasadowego, podczas gdy zobojętnianie jest przykładem przemiany synproporcjonowania kwasowo-zasadowego.

Innymi przemianami tego typu mogą być reakcje między tlenkami i anionami tlenowymi, jak np. pięciotlenkiem fosforu i anionem fosforanowym, przebiegające w stanie stopionym:

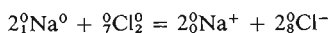


Reakcja dysproporcjonowania w takim przypadku jest znacznie trudniejsza do przeprowadzenia.

5.4. Reakcje utleniania-redukcji

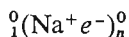
Zgodnie z jednolitą teorią procesów jednostkowych w reakcji utleniania i redukcji zmieniają się liczby e_w reagujących drobin na skutek wymiany elektronów. Reakcja utleniania i redukcji jest najczęściej sprzężona z jednocześnie przebiegającym procesem kwasowo-zasadowym, gdyż utrata elektronów walencyjnych przez reduktor zwalnia orbitale walencyjne, dzięki czemu reduktor łatwo wiąże w to miejsce podstawniki koordynacji. Szczególnie łatwo wiążą podstawnik koordynacji reduktory, którymi są drobin pierwiastków rodzin głównych. U pierwiastków przejściowych natomiast, przy zachowaniu odpowiednich warunków, możemy uniknąć związania podstawników koordynacji, gdyż elektrony walencyjne znajdują się na orbitalach d , podczas gdy takie ligandy, jak aniony fluorkowe i tlenkowe, są wiązane przy zaangażowaniu orbitali sp tych pierwiastków. Aby uniknąć związania podstawników przez reduktor należy prowadzić przemianę w takim środowisku, w którym brak jest dostępnych podstawników. Jak wynika z naszych rozważań, źródłem anionów, które mogą lokować się wokół centrum koordynacji, są zasady. Z tego też względu czyste procesy red-ox należy prowadzić w środowisku kwaśnym nie zawierającym drobin o charakterze potencjalnych zasad.

Donorami elektronów są przede wszystkim fazy metaliczne, tworzone przez pierwiastki o bardzo małej elektroujemności, nie mające zdolności do koordynowania podstawników. Należą do nich metaliczne pierwiastki rodzin głównych pierwszej, drugiej, a niekiedy trzeciej grupy układu okresowego. Reagują one energicznie z wieloma pierwiastkami elektroujemnymi w czystym procesie red-ox:



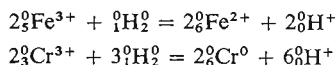
Strukturę zapisanego tu krótko metalicznego sodu, który składa się właściwie z kationów

sodowych i elektronów walencyjnych w postaci gazu elektronowego, lepiej oddaje bardziej rozbudowany zapis:

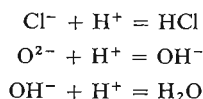


W przedstawionej przemianie uległy zmianie jedynie liczby e_w na skutek przejścia dwóch elektronów z gazu elektronowego do drobiny chloru.

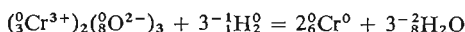
Często używanym donorem elektronów jest również wolny wodór — pierwiastek nie mający zdolności do koordynowania ze względu na ubogą rozbudowaną sferę walencyjną, którą stanowi jedynie podpowłoka $1s$. Wodór w postaci wolnej należy do powszechnie stosowanych reduktorów. Jako typowy przykład działania wodoru jako reduktora niech posłuży reakcja:



Proton jest cząstką elementarną łatwo lokującą się wśród elektronów walencyjnych pierwiastków bardziej elektroujemnych, które z reguły występują w postaci przeciwnionów związanych z kationami metalicznymi. W związku z tym pojawia się najczęściej dodatkowy proces wiązania kationów wodorowych. W rozpatrywanych przykładach kationom pierwiastków przejściowych towarzyszą oczywiście jakieś jony przeciwnego znaku, np. chlorkowe czy tlenkowe. W takiej sytuacji powstałe protony reagują z utworzeniem odpowiednich połączeń z wodorem:



Reakcja redukcji wodorem należy więc do szczególnego typu. Te wyjątkowe drobiny, zbudowane z czterech cząstek elementarnych — dwóch elektronów i dwóch protonów — działają jako reduktory — donory elektronów, a jednocześnie jako kwasy — donory protonów. Traktując zagadnienie czysto formalnie będziemy uważać obydwa typy cząstek elementarnych za równouprawnione. Drobina wodoru jako reduktor — donor dwóch elektronów — jest opisana liczbą $e_w = 1$, a jednocześnie ta sama drobina jako donor dwóch protonów mogłaby być opisana liczbą $e_z = -1$. Liczba e_w w pierwszym przypadku dotyczy protonów i uwzględnia ich otoczenie elektronowe, liczba e_z natomiast jest wyrażona w stosunku do elektronów obsadzonych dwoma protonami. W takim ujęciu równanie redukcji wodorem przedstawiłoby się w postaci:



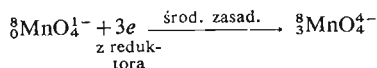
Reakcje tego typu będziemy zaliczali z punktu widzenia substratu głównego, którym w naszym przypadku jest Cr^{3+} , do czystych reakcji utleniania i redukcji, traktując proces, w którym bierze udział proton, za reakcję wtórną.

Stwierdzamy zatem, że odpowiedni dobór reduktora pozwala przeprowadzić proces polegający tylko na wymianie elektronów z różnymi utleniaczami.

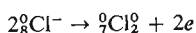
W podobny sposób można by sformułować wymagania, które musi spełniać utleniacz, biorący udział w czystej wymianie elektronów. Drobina będąca utleniaczem — akceptorem elektronów nie powinna jednocześnie reagować jak zasada — donor anionów.

Drobiny pierwiastków rodzin głównych na ogół wiążąc elektrony uwalniają z orbitali *sp* równoważną liczbę podstawników koordynacji, reagując w sposób sprzężony typu

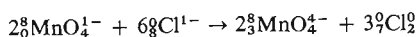
ox-bas. Drobiny pierwiastków przejściowych natomiast w środowisku zasadowym mogą wiązać pewną liczbę elektronów, nie zmieniając swego otoczenia koordynacyjnego. Na przykład anion nadmanganianowy w środowisku zasadowym może wiązać trzy elektrony reduktora przekształcając się w anion manganinowy:



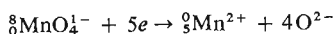
Reduktorem mogą być aniony chlorkowe przechodzące początkowo w wolny chlor:



Oba procesy połówkowe można przedstawić w jednym równaniu:

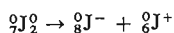


Należy podkreślić, że w przypadku innego środowiska (kwaśnego) nadmanganian reaguje jednocześnie jak utleniacz i jak zasada. Nie jest to jednak proces sprzężony, w którym zostaje zachowana stałość sumy e_z i e_w , co jest typowe dla drobin pierwiastków głównych:

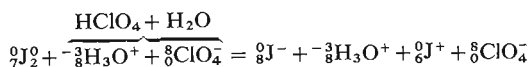


Uwolnione aniony tlenkowe reagują z kationami wodorowymi kwasu tworząc wodę.

Szczególnym przypadkiem reakcji wymiany elektronów są procesy, w których jedne i te same drobiny reagują względem siebie jak reduktory i utleniacze. Reakcje takie nazywamy reakcjami *dysproporcjonowania*. Przykładem może być reakcja dysproporcjonowania cząsteczek jodu:

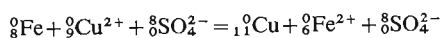


Proces ten przebiega pod działaniem pewnych czynników, np. wodnego roztworu kwasu nadchlorowego, którego jony działają polaryzująco na drobinę J_2 , nie zmieniając się jednak w procesie:



Proces odwrotny, w którym z dwóch różnych drobin powstają drobiny identyczne, polegający na „zrównaniu” struktury, nosi nazwę *reakcji synproporcjonowania*.

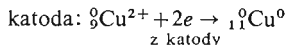
Proces elektronizacji i deelektronizacji może przebiegać nie tylko w wyniku oddziaływania na siebie różnych drobin, z których jedne wiążą elektrony słabiej a inne silniej, ale również, jak to powiedziano w pierwszym przykładzie, źródłem elektronów może być faza metaliczna. Szczególnym typem reakcji red-ox są procesy, w których kosztem jednej fazy metalicznej powstaje nowa faza metaliczna. Noszą one nazwę *reakcji cementacji* lub *wypierania*. Można np. działaniem wolnego żelaza wyprzeć miedź z jej soli:



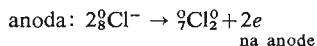
Przebieg procesu red-ox jest związany z przeniesieniem elektronów od drobin do drobin, a więc z przepływem jednostkowego prądu elektrycznego. Nic więc dziwnego, że reakcje red-ox mogą zostać wymuszone, jeśli w odpowiednich warunkach przepuścimy przez układ prąd elektryczny. W tym celu do układu substratów w stanie ciekłym (stopionym lub w roztworze) należy wprowadzić dwie elektrody, będące ciałem stałym o więzi metalicznej, nie reagującym bezpośrednio z substratami. Mogą to być elektrody platynowe,

grafitowe itp. Proces przebiega szczególnie łatwo wówczas, gdy substraty są zdysocjowane na jony. Przyłożenie napięcia do elektrod powoduje w takiej sytuacji przemieszczenie się jonów do elektrod, zgodnie z oddziaływaniem elektrostatycznym. Jony dodatnie wędrują do elektrody ujemnej — katody. Jeżeli różnica potencjałów między elektrodami jest wystarczająco duża (większa niż tzw. potencjał rozkładowy elektrolitu), to jony dodatnie mogą pobierać elektrony z gazu elektronowego katody, która ma ich nadmiar, a jednocześnie aniony wyzbywają się swych elektronów na anodzie, na której występuje niedomiar ładunku ujemnego (elektronów gazu elektronowego). W ten sposób katoda działa jak reduktor — donor elektronów, a wyładowujące się na niej jony dodatnie reagują jak utleniacz, anoda natomiast spełnia rolę utleniacza w stosunku do reduktora — anionów. Proces przebiegający na katodzie jest nierozłączny z procesem zachodzącym na anodzie.

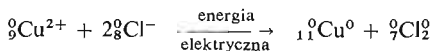
Rozpatrzmy to na przykładzie rozkładu elektrolitycznego chlorku miedziowego. Rozkład ten jest niczym innym jak wymuszoną przez energię elektryczną reakcją red-ox. Miedź reaguje samorzutnie z chlorem dając chlorek miedziowy, gdyż chlor mocniej wiąże elektrony. Proces odwrotny, w którym z chlorku miedziowego powstałby chlor i miedź, nie jest samorzutny. Może on być jednak przeprowadzony w wyniku dostarczenia energii elektrycznej w procesie elektrolizy. Roztwór wodny chlorku miedziowego jest całkowicie zdysocjowany na jony i składa się z kationów miedziowych Cu^{2+} i anionów chlorkowych Cl^- . Po wprowadzeniu elektrod i przyłożeniu napięcia kationy miedziowe wędrują do elektrody ujemnej, która staje się przy pewnej różnicy potencjałów donorem elektronów, dzięki czemu kation miedziowy może reagować jak utleniacz i przejść w miedź metaliczną w myśl reakcji:



Odwrotne zjawisko przebiega na anodzie, która mając nadmiar elektronów reaguje jak utleniacz z anionami chlorkowymi, spełniającymi rolę reduktorów:



Pomijając parę reduktor-utleniacz, którą stanowią elektrody, możemy zsumować obydwa równania połówkowe, w wyniku czego otrzymamy równanie sumaryczne wymuszonego procesu red-ox:



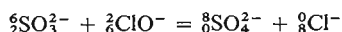
Jak widzimy na podstawie wskaźników e_w i e_z , omawiany proces należy do procesów red-ox. Kationy miedziowe są tu utleniaczem, a aniony chlorkowe — reduktorem.

5.5. Złożone reakcje utleniania-redukcji oraz kwasowo-zasadowe

Procesowi utleniania-redukcji towarzyszy często przebiegający jednocześnie proces kwasowo-zasadowy. W zależności od konfiguracji powłok walencyjnych rdzeni centralnych substratów występują zasadnicze różnice w przebiegu takich procesów.

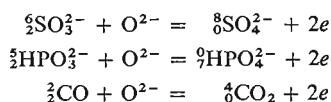
Drobiny, które jako centrum koordynacji zawierają pierwiastki główne, ulegają sprzężonym procesom kwasowo-zasadowym, które polegają na zachowaniu stałości sumy liczb

e_z i e_w w substracie i odpowiadającym mu produkcie. Przyczyną tego sprzężenia jest fakt zajmowania tych samych orbitali walencyjnych zarówno przez elektrony jak i podstawniki koordynacji. W tej sytuacji utracie elektronów reduktora towarzyszy z reguły związanie na opróżnionym orbitalu prostych anionów. Przykładem tego rodzaju przemiany może być reakcja między siarczynami a podchlorynami:



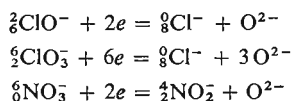
Aby substrat główny przekształcić w tego typu reakcji, należy dobrać odpowiedni reagent. Oczywiście wyróżnimy tu dwa podstawowe typy reagentów: reduktory o sprzężonym działaniu kwasów i utleniacze o sprzężonym działaniu zasadowym.

Reagenty typu red-ac są drobinami pierwiastków głównych o mniejszej elektroujemności, zawierającymi wolne elektrony. Przykładami tego rodzaju reagentów mogą być: aniony siarczynowe SO_3^{2-} , fosforynowe HPO_3^{2-} , tlenek węgla CO stosowany często na skalę techniczną. Drobiny te reagują z substratami głównymi, a ich działanie może być ujęte następującymi reakcjami połówkowymi:

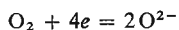


Jak widać, wiążą one podstawniki tlenkowe oddając w to miejsce równoważną liczbę elektronów.

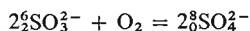
Przeciwnym typem reagenta są drobiny, które mają cechy utleniaczy, odszczepiających w procesie proste aniony (ox-bas). Właściwości takie mają drobin pierwiastków o znacznej elektroujemności, np. tlenowe aniony chloru, anion azotanowy. Ich udział w procesach jako utleniaczy i jednocześnie donorów podstawników koordynacji ujmują reakcje połówkowe:



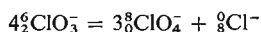
Utleniaczem tego typu jest również cząsteczkowy tlen, który wiążąc cztery elektrony przekształca się w dwa aniony tlenkowe, stanowiące potencjalne podstawniki koordynacji:



Anion siarczynowy np. może być przekształcony w siarczan działaniem cząsteczkowego tlenu:

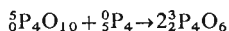


W przemianach sprzężonych mogą również wystąpić sprzężone procesy syn- i dysproporcjonowania. Przykładem tych ostatnich może być reakcja, w której aniony chloranowe przechodzą w aniony chlorkowe i nadchlorkanowe, w wyniku czego z drobin o niższej symetrii, zawierających w sferze walencyjnej pierwiastka centralnego zarówno podstawniki jak i elektrony, dochodzimy do dwóch rodzajów drobin, w których występują tylko podstawniki lub tylko elektrony:

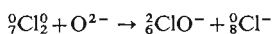


Reakcja ta dochodzi do stanu równowagi. Możliwy jest więc i proces odwrotny, który przebiega jednak łatwiej wówczas, gdy centrum koordynacji stanowi pierwiastek o mniej-

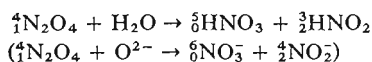
szej elektroujemności, np. fosfor. Proces synproporcjonowania można np. zilustrować reakcją między tlenkiem P_4O_{10} a fosforem P_4 :



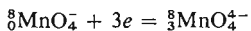
Obok symetrycznych procesów dys- i synproporcjonowania typu redac-oxbas drobiny, opisane nieparzystymi liczbami e_w , ulegają łatwo niesymetrycznemu dysproporcjonowaniu pod działaniem zasad (donorów podstawników koordynacji). W tym przypadku tylko jeden z produktów reakcji powstaje w wyniku procesu kwasowo-zasadowego, a proces nie ma charakteru sprzężonego, jak to wynika z przykładu dysproporcjonowania drobin chloru Cl_2 pod wpływem zasad — donorów anionów tlenkowych:



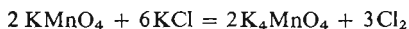
Chlor przekształca się więc pod wpływem anionu tlenkowego z zasady w anion podchlorynowy ClO^- i chlorkowy Cl^- . Procesy takie przebiegają często pod wpływem działania wody. Czworotlenek azotu np. reagując z wodą tworzy kwas azotawy i kwas azotowy:



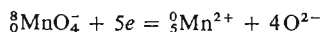
Sprężone procesy redac-oxbas, tak często spotykane w reakcjach drobin pierwiastków głównych, nie są typowymi dla drobin pierwiastków przejściowych. Jak wzmiankowano już wcześniej, przyczyną tej odmienności jest struktura podpowłok walencyjnych pierwiastków przejściowych. Elektrony walencyjne są wiązane przez te pierwiastki na podpowłokach walencyjnych d , a podstawniki koordynacyjne, takie jak anion tlenkowy, przede wszystkim na podpowłokach sp . Stąd też przyjęcie elektronu nie jest związane z koniecznością odszczepienia podstawnika, co było warunkiem istnienia sprzężenia w reakcjach drobin pierwiastków głównych. Drobiny pierwiastków przejściowych ulegają złożonym procesom, w których reakcjom red-ox towarzyszy proces ac-bas, przy czym nie musi być zachowana suma liczb e_z i e_w substratów i odpowiadających im produktów. W zależności od środowiska reakcji drobiny pierwiastków przejściowych, reagując jako utleniacze lub reduktory, mogą brać udział w procesie kwasowo-zasadowym lub też nie ulegają takiej przemianie. Przypomnijmy omawiany już proces, w którym anion nadmanganianowy jest utleniaczem w środowisku zasadowym. W takiej sytuacji brak akceptora anionów tlenkowych (kwasu) powoduje, iż nadmanganian potasowy wiąże tylko trzy elektrony, przechodząc w anion manganinowy:



Sytuacja taka ma miejsce np. podczas działania nadmanganianem potasowym na chlorek potasowy w środowisku zasadowym:

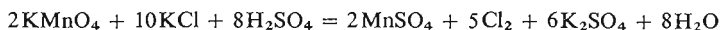


Jeśli tę samą reakcję prowadzi się w środowisku kwaśnym, to wówczas anion nadmanganianowy działa jak utleniacz i zasada, tracąc aniony tlenkowe:

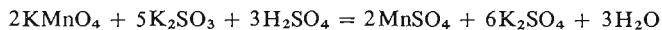


Chcąc przekształcić anion nadmanganianowy w kation manganawy należy zatem działać reduktorem, który powinien dostarczać elektronów, oraz kwasem, wiążącym podstawniki tlenkowe. W stosunku do silnego utleniacza, jakim jest anion nadmanganianowy, już aniony chlorkowe, jak widzieliśmy, mogą spełniać rolę reduktora. Należy jednak wpro-

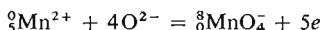
wadzić dodatkowo kwas, który zwiąże aniony tlenkowe:



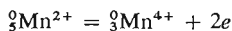
Działając reduktorem, przekształcającym się w sposób sprzężony red-ac, jak np. anionami siarczynowymi, należy przez dodanie kwasu związać nadmiar anionów tlenkowych (w stosunku do wiązanych przez aniony nadmanganianowe elektronów):



Jeśli chcielibyśmy przekształcić związki manganawe Mn^{2+} w nadmanganianowe MnO_4^- , to wówczas należałoby działać utleniaczem w środowisku zasadowym. Tylko w takiej sytuacji bowiem kationy manganawe reagują jak reduktor i kwas:



W środowisku kwaśnym natomiast działanie utleniaczem na jony manganawe prowadzi jedynie do otrzymania jonów manganowych:



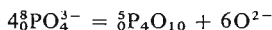
W podobny sposób można przekształcić drobiny innych pierwiastków przejściowych.

Jak wynika z omówionego przykładu działania na drobiny manganu reduktorami i utleniaczami w różnych środowiskach, reakcje red-ox przebiegają zarówno w środowiskach kwaśnych jak i zasadowych, przy czym w odpowiednich warunkach towarzyszy im proces kwasowo-zasadowy typu niesprzężonego z reakcją red-ox.

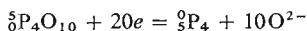
5.6. Układanie równań reakcji ac-bas i red-ox

Zagadnienie układania równań elementarnych procesów chemicznych pojawia się w praktyce chemicznej zarówno w przypadku projektowania reakcji, jak i opisu przebiegającego procesu.

Projektowanie reakcji chemicznej polega na dobraniu reagentów, które spowodują pożądane przekształcenie substratu głównego. W tym celu należy najpierw wypisać równania połówkowe przemian substratu głównego, prowadzące dożądanego przekształcenia jego struktury. Jeśli chcielibyśmy np. otrzymać wolny fosfor z fosforanu, tj. przejść od drobiny ${}^8\text{PO}_4^{3-}$ do drobiny ${}^0\text{P}_4$, to należałoby przeprowadzić najpierw proces, w którym doszlibyśmy do drobiny tlenowej o takiej samej sumie liczb e_z i e_w , jaką opisana jest drobina P_4 . Można tego dokonać przez odebranie odpowiedniej liczby anionów tlenkowych, działając na anion fosforanowy kwasem jonotropowym. Reakcja przebiega następująco:

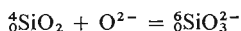


Następnie należy przeprowadzić reakcję sprzężoną, w której pięciotlenek fosforu reaguje jak utleniacz i zasada:

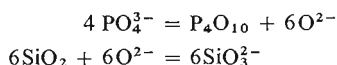


Po wybraniu drogi procesu należy dobrać odpowiednie reagenty. Zagadnienie to bynajmniej nie jest proste, gdyż muszą to być drobiny, które nie tylko mogą reagować w żądany sposób, ale istotnie tak reagują z substratem głównym. Jeśli chcemy odebrać pewną liczbę anionów tlenkowych od anionu fosforanowego, to musimy działać drobiną, która nie tylko może wiązać aniony tlenkowe, ale będzie je wiązać mocniej niż anion

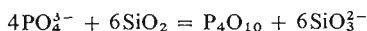
fosforanowy. Z wielkiej grupy drobin, które mogą reagować jak kwasy jonotropowe, należy wybrać te, które reagują jak kwas z anionami fosforanowymi. W tym względzie nie zawsze możemy oprzeć się na przesłankach teoretycznych i często o wyborze decyduje eksperyment. Silnym kwasem jonotropowym jest dwutlenek krzemu, który reaguje w myśl równania połówkowego:



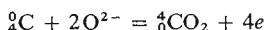
Okazuje się, że drobina ta reaguje z anionem fosforanowym odbierając od niego aniony tlenkowe. Napisanie równania reakcji nie przedstawia trudności. Należy jedynie uzgodnić liczbę wymienianych anionów tlenkowych. Dochodzimy w ten sposób do dwóch odpowiadających sobie równań połówkowych:



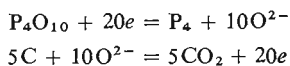
Sumując powyższe równania połówkowe dochodzimy do równania:



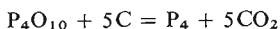
Na otrzymany pięciotlenek fosforu należy z kolei podzielać reagentem typu red-ac, który wiąże elektrony słabiej a aniony tlenkowe mocniej niż P_4O_{10} . Przeprowadzi on tlenek w wolny fosfor. Reagentem tego typu może być węgiel, który łatwo przechodzi w CO_2 , zgodnie z reakcją połówkową:



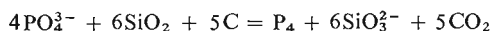
Drugi etap naszego procesu zatem odzwierciedlają dwie reakcje połówkowe, których równania muszą zostać obustronnie pomnożone przez odpowiednie współczynniki liczbowe, tak by wystąpiły w nich jednakowe liczby wymienianych elementów struktury (anionów tlenkowych i elektronów):



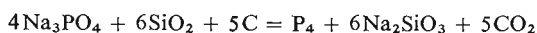
Jak widzimy, w celu zrównania liczby wymienianych elementów strukturalnych, obie strony drugiego równania należało pomnożyć przez 5. Sumując obydwa równania połówkowe uzyskujemy równanie reakcji sprzężonej:



Aby przeprowadzić aniony fosforanowe w wolny fosfor należy zatem działać dwutlenkiem krzemu i węglem. W odpowiednio wysokiej temperaturze przebiega reakcja wyrażona równaniem, będącym sumą równań dwóch opisanych stadiów reakcji:

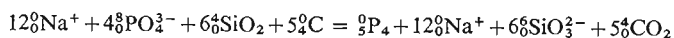


Chcąc sprawdzić, czy równanie zostało właściwie ułożone, najlepiej stwierdzić, czy suma ładunków drobin po obydwu stronach znaku równości jest identyczna. W naszym przypadku suma ta po obydwu stronach równania wynosi 12—. Reagującym anionom towarzyszą oczywiście jony przeciwnego znaku — kationy, nie biorące udziału w procesie. Jeśli substratem głównym jest np. fosforan sodowy, to wówczas równanie reakcji przedstawia się następująco:



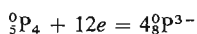
Należy zwrócić uwagę, że w prawidłowo zbilansowanym równaniu sumy liczb e_z i e_w

substratów są równe sumie liczb e_z i e_w produktów. W rozpatrywanym przypadku przedstawia się to następująco:



Liczby e_z i e_w należy oczywiście pomnożyć przez liczby rdzeni centralnych poszczególnych drobin, gdyż, jak to podano uprzednio, są one wyrażone w stosunku do pojedynczych rdzeni centralnych.

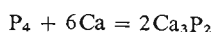
Otrzymany wolny fosfor może stanowić substrat główny nowej przemiany. Działając np. reduktorem można przekształcić ten pierwiastek w anion fosforkowy P^{3-} zgodnie z reakcją połówkową:



Działając zatem wystarczająco silnym reduktorem, np. metalicznym wapniem, możemy przeprowadzić fosfor w fosforek. Wapń jako reduktor reaguje zgodnie z zapisem:

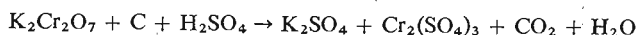


W celu przedstawienia sumarycznego równania redukcji fosforu wapniem należy równania połówkowe pomnożyć przez odpowiednie współczynniki, tak by zrównać liczby wymienianych elektronów. W rozpatrywanym przypadku równanie połówkowe wapnia należy pomnożyć obustronnie przez 6. Po zsumowaniu otrzymujemy:

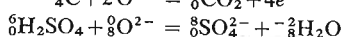
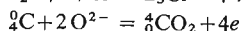
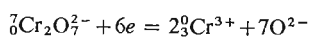


Stwierdzamy zatem, że projektując proces chemiczny w drodze zestawiania odpowiednich reakcji połówkowych, w prosty sposób dochodzimy do zbilansowanego równania chemicznego reakcji.

W podobny sposób będziemy przeprowadzać bilansowanie równania procesu chemicznego, który przebiegł i który chcemy opisać. Z reguły w takim przypadku znamy substraty i produkty reakcji, pozostaje jedynie przeprowadzenie bilansowania. Najprostszym i najpewniejszym sposobem jest rozbicie procesu na elementy składowe. Dokonujemy tego na podstawie obliczonych wartości liczb e_z i e_w . Rozpatrzmy jakiś przykład. Zbilansujmy równanie reakcji utleniania węgla dwuchromianem potasowym w środowisku kwasu siarkowego. W procesie tym węgiel zostaje przekształcony w CO_2 działaniem utleniacza, jakim jest dwuchromian potasowy. Zapiszmy substraty i produkty tej reakcji:

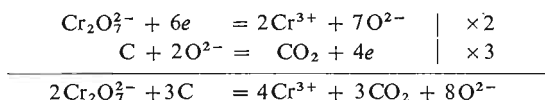


Na podstawie jakości substratów i produktów możemy się zorientować, iż rozpatrywany proces można przedstawić za pomocą trzech przemian jednostkowych; jedną z nich jest reakcja, w której anion dwuchromianowy przechodzi w kation chromowy, drugą proces, w którym węgiel przekształca się w CO_2 . Ostatnią wreszcie reakcją jednostkową jest przemiana wiązania anionów tlenkowych z dwuchromianu przez kationy wodorowe kwasu siarkowego na wodę. Zapiszmy te reakcje, w których uzgodnieniu pomocne okażą się liczby e_z i e_w reagujących drobin:

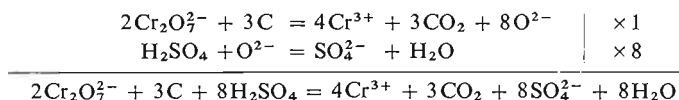


Z przedstawionych reakcji połówkowych możemy się zorientować, iż węgiel przekształca się w procesie sprzężonym redac, podczas gdy dwuchromian w reakcji niesprężonej ox-bas

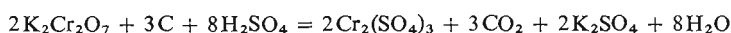
uwalnia większą w stosunku do związanych elektronów liczbę anionów tlenkowych. Już na podstawie dwu pierwszych reakcji półwkowych można stwierdzić, iż w celu związania nadmiaru anionów tlenkowych należy dodać kwasu, np. siarkowego. W pierwszej fazie uzgadniamy dwa pierwsze równania półwkowe pod względem liczby wymienianych elektronów:



To równanie sumaryczne bilansujemy z kolei z półwkową przemianą kwasu siarkowego:



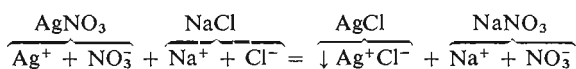
Znalezione współczynniki wstawiamy do ogólnego równania, w którym uwzględniono jony przeciwnych znaków, nie biorące udziału w procesie (kationy potasowe):



I w tym przypadku, jak łatwo sprawdzić, zbilansowane są liczby e_z i e_w wszystkich biorących udział w procesie substratów i produktów. Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić opierając się na zmianie stopnia utlenienia poszczególnych pierwiastków biorących udział w reakcji. W takim przypadku jednak bilansuje się zazwyczaj jedynie liczby wymienianych elektronów, dobierając pozostałe współczynniki liczbowe w sposób niesystematyczny. Metoda ta jest znana z kursu szkoły średniej.

5.7. Reakcje wymiany jonów

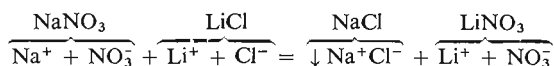
Najprostszą przemianą, która może przebiegać między związkami heterodrobinowymi bez zmiany budowy samych drobin, jest tzw. *proces podwójnej wymiany*. Przemiany tego typu przebiegają z reguły w warunkach, w których może nastąpić wydzielenie określonego produktu z reagującej mieszaniny. Często się zdarza, że zmieszanie z sobą roztworów dwóch dobrze rozpuszczalnych i zdysocjowanych związków heterodrobinowych typu soli prowadzi do powstania nowej soli, która jest trudno rozpuszczalna i wydziela się z roztworu w postaci osadu. Jeżeli zmieszamy z sobą np. wodne roztwory chlorku sodowego i azotanu srebrowego, zawierające odpowiednio kationy sodowe i aniony chlorkowe oraz kationy srebrowe i aniony azotanowe, to w rezultacie uzyskamy w roztworze mieszaninę jonów: Na^+ , Ag^+ , Cl^- i NO_3^- . Jony te mogą utworzyć w zasadzie układy czterech związków heterodrobinowych: NaCl , AgCl , NaNO_3 oraz AgNO_3 . Jeżeli jeden z wymienionych związków chemicznych odznacza się szczególnie silną więzią jonową, wskutek czego jest w wodzie trudno rozpuszczalny, to ulega on wydzieleniu z roztworu w postaci osadu. W omawianym przypadku takim trudno rozpuszczalnym związkiem chemicznym jest chlorek srebrowy. Reakcja przebiegnie więc zgodnie z równaniem:



Stosowane roztwory azotanu srebrowego i chlorku sodowego muszą być przy tym na tyle

stężone, aby został przekroczony iloczyn rozpuszczalności chlorku srebrowego, co nie jest trudne ze względu na jego bardzo małą wartość.

Reakcje tego typu przebiegają zawsze z chwilą przekroczenia rozpuszczalności jednego ze związków chemicznych, który może być utworzony z mieszaniny jonów nawet wówczas, gdy jest zupełnie dobrze rozpuszczalny w wodzie. W roztworach rozcieńczonych nie zachodzi np. reakcja między azotanem sodowym a chlorem litowym. Wszystkie bowiem sole, jakie mogą być utworzone z mieszaniny jonów Na^+ , Li^+ , Cl^- , NO_3^- , a więc chlorek sodowy NaCl , chlorek litowy LiCl , azotan sodowy NaNO_3 i azotan litowy LiNO_3 należą do elektrolitów mocnych i dobrze, choć nie nieograniczenie, rozpuszczalnych w wodzie. Spośród wymienionych soli stosunkowo najtrudniej rozpuszczalny jest chlorek sodowy (rozpuszczalność jego w zimnej wodzie wynosi 35,7 g w 100 ml wody, podczas gdy rozpuszczalność pozostałych soli wynosi odpowiednio: NaNO_3 — 73 g, LiCl — 67 g, LiNO_3 — 43,4 g w 100 ml wody). Jeśli zatem sporządzimy dostatecznie stężone roztwory azotanu sodowego i chlorku litowego, to po zmieszaniu może zostać przekroczona rozpuszczalność chlorku sodowego i przebiegnie reakcja:



Reakcje omawianego typu nazywamy reakcjami podwójnej wymiany jonów. Przebiegają z reguły w kierunku powstania związku o silniejszej więzi jonowej (np. w rozpatrywanym procesie, przebiegającym między wodnymi roztworami chlorku sodowego i azotanu srebrowego, powstawał chlorek srebrowy, związek o najsilniejszej w tym układzie więzi jonowej). Siłę wiązania jonowego w związku heterodrobinowym określa iloczyn jonowy (iloczyn rozpuszczalności). Im jony są silniej związane, tym iloczyn rozpuszczalności jest mniejszy.

Jeżeli tylko jedna para jonów w mieszaninie tworzy związek o małym iloczynie rozpuszczalności, a pozostałe pary jonów tworzą związki dobrze dysocjujące i dobrze rozpuszczalne (wyzwolone z więzi jonowej), to oczywiście z roztworu wytrąca się w postaci osadu związek o małym iloczynie rozpuszczalności. Jeśli np. mieszamy wodny roztwór chlorku barowego BaCl_2 z wodnym roztworem siarczanu sodowego Na_2SO_4 , to otrzymamy roztwór zawierający następującą mieszaninę jonów:



Z soli, które mogą być utworzone z powyższej mieszaniny (chlorek barowy, siarczan barowy, chlorek sodowy i siarczan sodowy), tylko siarczan barowy jest związkiem o silnej więzi jonowej. Jego iloczyn rozpuszczalności wynosi:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9,97}$$

Oznacza to, że w stanie dynamicznej równowagi ze stałym siarczanem barowym w 1 litrze roztworu wodnego znajduje się jedynie $10^{-4,985}$ mola jonów barowych i tyleż moli jonów siarczanowych. Jeżeli stężenie kationów barowych i anionów siarczanowych będzie takie, że iloczyn ich stężeń przewyższy wartość iloczynu jonowego siarczanu barowego (gdy stężenia te są równe, muszą być one większe od $10^{-4,985}$ mola w litrze), to wytrąci się z roztworu stały siarczan barowy. Odpowiednia ilość anionów siarczanowych i barowych pozostanie w roztworze w równowadze z osadem, tak by spełniony był warunek równowagi wyrażony wartością iloczynu rozpuszczalności.

Rozpatrzmy inny przypadek reakcji podwójnej wymiany, w którym do zawiesiny związku heterodrobinowego o małym iloczynie rozpuszczalności wprowadzamy roztwór związku dobrze dysocjującego na jony i dobrze rozpuszczalnego. Jeżeli jedna z par jonów rozpatrywanego układu może utworzyć połączenie chemiczne o jeszcze mniejszym iloczynie rozpuszczalności, to osad heterodrobinowego związku o większym iloczynie rozpuszczalności rozpuści się, a wytrąci się związek o mniejszym iloczynie rozpuszczalności. Weźmy dla przykładu wodną zawiesinę chlorku srebrowego, którego iloczyn rozpuszczalności w temp. 25°C wynosi:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9,81}$$

Wprowadźmy do zawiesiny roztwór związku jonowego dobrze rozpuszczalnego, jakim jest jodek sodowy. Okazuje się, że jedna z czterech soli, które mogą być otrzymane z jonów chlorku srebrowego i jonów jodku sodowego, ma jeszcze mniejszy iloczyn jonowy niż chlorek srebrowy. Solą tą jest jodek srebrowy, którego iloczyn jonowy w temp. 25°C wynosi:

$$[\text{Ag}^+][\text{J}^-] = 10^{-15,82}$$

W wyniku reakcji osad chlorku srebrowego rozpuści się, a wydzieli się jodek srebrowy. Zastanówmy się nieco bliżej nad mechanizmem tej przemiany. Roztwór pierwotny jest nasycony względem chlorku srebrowego, tzn. znajduje się w stanie dynamicznej równowagi ze stałym AgCl. W temperaturze 55°C w roztworze znajduje się zatem po $10^{-4,905}$ mola w litrze jonów srebrowych i jonów chlorkowych. Gdy do zawiesiny chlorku srebrowego dodamy roztworu zawierającego aniony jodkowe (roztworu jodku potasowego), wówczas iloczyn rozpuszczalności jodku srebrowego może być łatwo przekroczony. Najmniejsze stężenie anionów jodkowych, powyżej którego zostanie przekroczony iloczyn rozpuszczalności jodku srebrowego w wodnej zawieszynie chlorku srebrowego, wynosi:

$$[\text{J}^-] = \frac{10^{-15,82}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-15,82}}{10^{-4,905}} = 10^{-10,915}$$

Gdy więc w roztworze będącym w równowadze z osadem chlorku srebrowego znajdzie się więcej niż $10^{-10,915}$ mola jonów jodkowych, wówczas zacznie się wytrącać jodek srebrowy i zmniejszy się stężenie kationów srebrowych. Spowoduje to naruszenie stanu równowagi pomiędzy chlorkiem srebrowym a roztworem, wynikające ze zmniejszenia się szybkości wiązania kationów srebrowych przez chlorek srebrowy. Ponieważ szybkość wyzwalania się z więzi jonowej chlorku srebrowego pozostaje bez zmiany, pewna jego ilość ulegnie rozpuszczeniu i zostanie osiągnięty nowy stan równowagi. Jeśli dodamy nową porcję jodku potasowego, to aniony jodkowe połączą się jak poprzednio z kationami srebrowymi i utworzą jodek srebrowy. Równowaga między roztworem a chlorkiem srebrowym zostaje powtórnie zakłócona i nowa ilość AgCl ulega rozpuszczeniu. W zasadzie więc, jeśli dodamy odpowiednią ilość jodku potasowego, to cały chlorek srebrowy zostanie przeprowadzony w jodek srebrowy. Łączenie się anionów jodkowych i kationów srebrowych będzie trwało dopóty, dopóki nie zostanie osiągnięty stan równowagi dynamicznej, w którym w roztworze pozostaną aniony jodkowe i kationy srebrowe w ilościach wynikających z wartości iloczynu jonowego jodku srebrowego:

$$[\text{Ag}^+][\text{J}^-] = 10^{-15,82}$$

Reakcja podwójnej wymiany jonów może przebiegać w roztworze również między zawiesinami dwóch związków o małych iloczynach jonowych, przy czym reakcja będzie przebiegać w kierunku tworzenia soli o jeszcze mniejszym iloczynie jonowym. Przykładem tego rodzaju procesu może być reakcja między zawiesinami trudno rozpuszczalnego fluorku barowego o iloczynie rozpuszczalności wynoszącym:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 10^{-5,80}$$

oraz siarczanu wapniowego, którego iloczyn rozpuszczalności wynosi:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4,21}$$

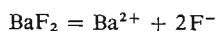
W wyniku przemiany tworzy się siarczan barowy, związek o jeszcze mniejszym iloczynie rozpuszczalności równym:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9,97}$$

Reakcja przebiega dzięki temu, że w stanie równowagi w zawieszinie fluorku barowego i siarczanu wapniowego liczba jonów barowych i siarczanowych jest taka, że zostaje przekroczony iloczyn rozpuszczalności siarczanu barowego. Łatwo można obliczyć, że stężenie kationów barowych, znajdujących się w nasyconym roztworze fluorku barowego, wynosi:

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

gdyż w stanie równowagi liczba kationów barowych jest dwukrotnie mniejsza niż liczba anionów fluorkowych, co wynika z reakcji:



Zakładając zatem, że $[\text{F}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}]$ i wstawiając tę wartość do wzoru na iloczyn jonowy, otrzymujemy:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot 4[\text{Ba}^{2+}]^2 = 4[\text{Ba}^{2+}]^3 = 10^{-5,80}$$

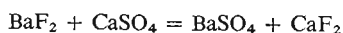
Stąd:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\sqrt[3]{10^{-5,80}}}{4} = 10^{-2,5}$$

Stężenie anionów siarczanowych natomiast jest równe pierwiastkowi kwadratowemu z iloczynu rozpuszczalności siarczanu wapniowego i wynosi:

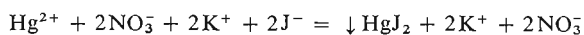
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2,105}$$

Iloczyn stężeń anionów siarczanowych i kationów barowych w roztworze, będącym w równowadze z fluorkiem barowym i siarczanem wapniowym, jest równy $10^{-4,605}$. Jest zatem znacznie większy od iloczynu rozpuszczalności siarczanu barowego, który w tych warunkach wytrąca się tak długo, aż iloczyn stężeń jonowych Ba^{2+} i SO_4^{2-} będzie równy $10^{-9,97}$. W rezultacie wytrącanie siarczanu barowego zmniejsza stężenie kationów barowych i anionów siarczanowych w stosunku do ich wartości wynikającej z iloczynów rozpuszczalności fluorku barowego i siarczanu wapniowego. Powoduje to przechodzenie tych soli do roztworu. W końcowym efekcie fluorek barowy i siarczan wapniowy ulegają w zasadzie rozpuszczeniu, a na ich miejsce wytrąci się siarczan barowy. Przebiegnie więc reakcja:

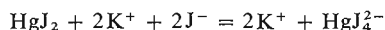


5.8. Reakcje kompleksowania jonów

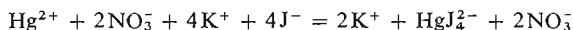
Szczególnym przypadkiem reakcji między jonami jest proces kompleksowego wiązania jonów ujemnych przez kationy pierwiastków rodzin dodatkowych, które dzięki niewysyceniu orbitali *d* mogą przyłączyć większą, niż wynika z ich ładunku dodatniego, liczbę anionów i utworzyć drobinę złożoną z dwóch lub więcej rodzajów drobin prostych. Reakcja tego typu przebiega zazwyczaj w dwóch stadiach, z których pierwsze polega na utworzeniu na ogół trudno rozpuszczalnego związku jonowego. Proces ten jest z reguły reakcją wymiany jonów. Jeśli np. zmieszamy roztwór dobrze rozpuszczalnego azotanu rtęciowego z równie dobrze rozpuszczalnym jodkiem potasowym, to zajdzie reakcja podwójnej wymiany, gdyż jedna z soli — jodek rtęciowy, ma mały iloczyn rozpuszczalności i wytrąca się w postaci osadu:



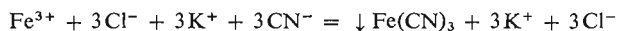
Reakcja ta przebiegnie według zapisanego równania wtedy, gdy ilość jodku potasowego nie będzie większa od przewidzianej w równaniu chemicznym. Jeżeli do osadu jodku rtęciowego będziemy dodawali roztwór jodku potasowego, to zostaną stworzone warunki do dalszego kompleksowania anionów jodkowych. Stwierdzimy, że osad się roztworzy, przy czym powstanie roztwór zawierający kompleksowe aniony jodortęcianowe:



Jeżeli od razu podziałamy odpowiednio większą ilością jodku potasowego na azotan rtęciowy, to przebiegnie reakcja:



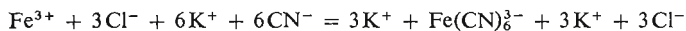
Podobnie przebiega wiele innych reakcji kompleksowania jonów, przy czym zawsze z drobin prostych powstają drobinę bardziej złożone:



Działając na cyjanek żelazowy w dalszym ciągu cyjankiem potasowym, otrzymujemy:



Sumarycznie:

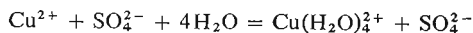


Przykładów takich można przytoczyć wiele.

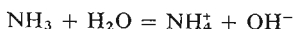
Reakcje tego typu przebiegają zawsze wtedy, kiedy zostanie przekroczona stała nietrwałości kompleksu, wyrażająca stan równowagi między jonami będącymi w równowadze z jonem kompleksowym. Z reguły iloczyn jonowy trudno rozpuszczalnego związku o zerowym bilansie ładunku jest odpowiednio mniejszy niż iloczyn stężeń jonów będących w równowadze z anionem kompleksowym, ze względu na to, że anion kompleksowy ma ujemny bilans ładunku. Dlatego też zrozumiały jest dwustopniowy przebieg tego rodzaju przemian. W pierwszym stadium powstaje związek o zerowym bilansie ładunku, znajdujący się w równowadze z bardzo niewielką liczbą własnych jonów w roztworze. Przez zwiększenie stężenia drobin kompleksujących można z kolei doprowadzić do przekroczenia stałej nietrwałości kompleksu, co powoduje dalsze wiązanie podstawników.

Oczywiście w reakcjach tego rodzaju niekoniecznie muszą brać udział drobinę obdarzone ładunkami elektrycznymi. Znamy wiele przypadków kompleksowania drobin elektrycz-

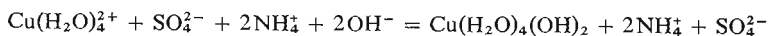
nie obojętnych wokół kationów pierwiastków przejściowych. Do klasycznych kompleksów tego typu należą połączenia z wodą lub amoniakiem. Na przykład bezwodny siarczan miedziowy, związek heterodrobinowy dwudodatnich kationów miedziowych z dwuujemnymi anionami siarczanowymi, pod wpływem działania wody tworzy uwodniony siarczan miedziowy w myśl reakcji:



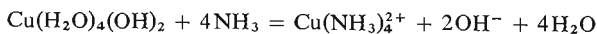
Reakcje tego typu przebiegają, jak to wynika z podanego równania, w jednym stadium. Nieco bardziej złożony jest przebieg reakcji kompleksowania amoniaku rozpuszczonego w wodzie, co wynika z faktu, że amoniak rozpuszczony w wodzie znajduje się w stanie równowagi z kationami amonowymi i anionami wodorotlenowymi:



Działając więc wodnym roztworem amoniaku na związek chemiczny musimy uwzględnić możliwości reakcji tego związku ze wszystkimi elementami istniejącymi w wodnym roztworze amoniaku, a więc z drobinami amoniaku, wody, kationami amonowymi oraz anionami wodorotlenowymi. W przypadku działania np. na siarczan miedziowy amoniakiem przemiana przebiega w kilku stadiach. W roztworze wodnym mamy już do czynienia z kompleksowymi jonami miedziowymi, uwodnionymi czterema drobinami wody. Drobinę wody zatem w tym przypadku nie będą już brały udziału w reakcji. W pierwszym rzędzie przebiegnie reakcja pomiędzy anionami wodorotlenowymi a uwodnionymi kationami miedziowymi, gdyż wodorotlenek miedziowy jest związkiem trudno rozpuszczalnym, o silnej więzi jonowej. Anionom OH^- oczywiście towarzyszą kationy amonowe i stąd przebieg reakcji wyrazi się równaniem:

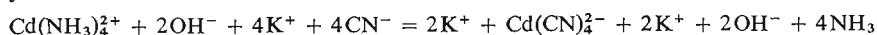


Dalsza reakcja z amoniakiem jest możliwa dzięki temu, że stała nietrwałości kompleksu amminomiedziowego jest mniejsza niż stała nietrwałości kompleksu akwomiedziowego. Drobinę amoniaku wypierają drobinę wody z kompleksu zgodnie z reakcją:



Wodorotlenek amminomiedziowy jest związkiem dobrze wyzwolonym z więzi jonowej i dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Widzimy zatem, że reakcja między amoniakiem a jonami pierwiastków dodatkowych może przebiegać w roztworze wodnym w dwóch stadiach, z których drugie polega na wzajemnym rugowaniu podstawników. Reakcja ta przypomina proces podwójnej wymiany jonów, o której przebiegu decydowały różnice w iloczynach rozpuszczalności mogących powstać związków. W reakcji typu podwójnej wymiany jonów zawsze powstawał związek o najmniejszym iloczynie rozpuszczalności. Podobnie i w procesach tworzenia związków kompleksowych jeden podstawnik może wyrugować z kompleksu inny, jeśli tylko stała nietrwałości kompleksu z ligandami rugowanymi jest większa niż stała nietrwałości kompleksu z ligandami rugującymi. Oczywiście dotyczy to zarówno podstawników elektroobojętnych jak i ujemnych. Z reguły jednak podstawniki ujemne są silniej związane z dodatnio naładowanym centrum kompleksu niż podstawniki o zerowym bilansie ładunku, toteż rugują je łatwo z otoczenia układu centralnego. Działając np. cyjankiem potasowym na wodorotlenek amminokadmowy

otrzymujemy kompleks cyjanokadmowy obok jonów potasowych i anionów wodorotlenowych:



Przebieg tej reakcji wskazuje, że stała nietrwałości kompleksu cyjanokadmowego jest mniejsza niż stała nietrwałości kompleksu amminokadmowego.

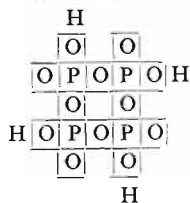
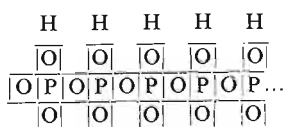
5.9. Reakcje tworzenia drobin złożonych

Drobiny złożone, składające się z większej liczby drobin prostych, powstają w zasadzie w wyniku przemian, w których na ogół nie zmieniają się liczby e_z i e_w , opisujące drobinę prostą. Przemiany tego typu zaliczamy do przemian zewnątrzdrobinowych, mimo iż często zostaje naruszona struktura elementu podstawowego (prostej drobin) wchodzącego w skład bardziej złożonego połączenia.

Drobiny proste mogą łączyć się z sobą w niewielkie zespoły będące wynikiem oddziaływań między identycznymi lub różnymi elementami. Drobiny identyczne mogą tworzyć większe zespoły w procesie polimeryzacji, który przebiega bądź wskutek niezupełnie zrównoważonej budowy, bądź wskutek występowania wiązań wielokrotnych. Przykładem polimeryzacji pierwszego rodzaju może być proces łączenia się niesymetrycznie zbudowanych drobin mających pewne cechy rodników, np. drobin kwasu metafosforowego HPO_3 o strukturze:



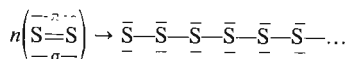
Polimeryzacja przebiega w taki sposób, że z wielu pojedynczych drobin monomeru powstaje jedna duża drobina polimeru, w której wszystkie czy większość drobin prostych odznacza się symetrycznym otoczeniem rdzeni centralnych. W rezultacie w wyniku polimeryzacji uzyskuje się polimery liniowe lub pierścieniowe, których przykłady podajemy:



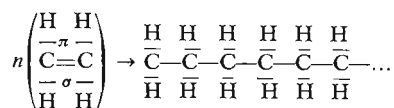
Łatwo wykazać istnienie w polimerze drobin monomeru HPO_3 w nie zmienionym, z punktu widzenia liczb e_z i e_w , stanie, traktując drobinę złożoną jako połączenie o wielordzeniowym centrum koordynacji (rdzenie fosforu). Na przykład w drobinie złożonej, zawierającej n rdzeni fosforu, występuje n podstawników jednoujemnych OH^- i $2n$ dwuujemnych podstawników tlenkowych. Pięciოდodatnie rdzenie fosforu w drobinie złożonej nie zawierają w swym otoczeniu elektronów wolnych, na n rdzeni fosforu przypada nato-

miast $n + 2 \cdot 2n$ ładunków ujemnych, związanych z podstawnikami OH^- i O^{2-} . Na pojedynczy rdzeń fosforu przypada zatem 5 ładunków ujemnych, a stąd liczba e_z jest równa 5. A więc zarówno w polimerze jak i monomerze liczba e_w wynosi zero, a liczba e_z — pięć.

Przyczyną polimeryzacji może być również, jak to powiedziano wyżej, istnienie w drobinie prostej (monomerze) wiązania podwójnego, w którym elektrony π łatwo się przesuwają wiążąc następne drobin. Przykładem może być polimeryzacja dwurdzeniowych drobin siarki:

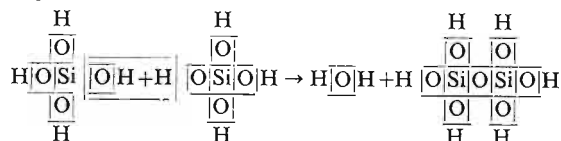


Podobnie przebiega polimeryzacja etylenu:



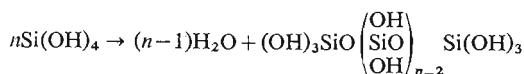
I w tym przypadku łatwo wykazać, że mimo dość istotnej zmiany w budowie drobin (zniknięcie wiązania podwójnego) liczby e_z i e_w , obliczone dla pojedynczego rdzenia w monomerze i polimerze, są takie same.

Łączenie się drobin prostych w większe zespoły może przebiegać również dzięki procesowi kwasowo-zasadowemu, zachodzącemu między podstawnikami koordynacji drobin monomeru. Otrzymuje się wtedy drobinę złożoną oraz odpowiedni produkt reakcji bas-ac anionoidów wodorotlenowych. Przykładem tego rodzaju procesu może być reakcja między drobinami kwasu ortokrzemowego, polegająca na tworzeniu się wody oraz „mostka” tlenowego zgodnie ze schematem:

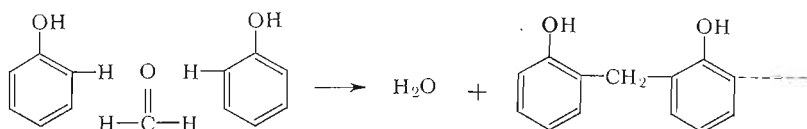


W wyniku tego procesu otrzymujemy drobinę dwurdzeniową, której liczby e_z i e_w są identyczne z liczbami e_z i e_w monomerów. Dzieje się tak dzięki temu, że w miejsce dwóch podstawników OH^- pojawia się równoważny pod względem ładunku podstawnik O^{2-} . Z punktu widzenia tworzenia się drobin złożonej proces przebiega zatem bez zmiany liczb e_z i e_w . Tego rodzaju procesy łączenia się drobin prostych w drobin złożone o takich samych liczbach e_z i e_w , przebiegające wskutek reakcji kwasowo-zasadowej między podstawnikami koordynacji, nazywamy *reakcjami kondensacji*, a w przypadku łączenia się większej liczby drobin — *polikondensacji*.

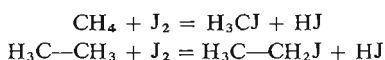
Reakcja polikondensacji kwasu ortokrzemowego przebiega zgodnie z równaniem:



Procesy polimeryzacji i polikondensacji mogą przebiegać również pomiędzy różnymi drobinami, np.:



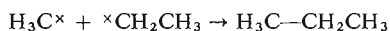
Drobiny złożone mogą również powstawać w procesach chemicznych, w których tworzą się rodniki łączące się później w pożądany produkt. Istnieje wiele sposobów otrzymywania nietrwałych układów rdzenie-elektrony. Jednym ze sposobów, który daje możliwość przewidywania budowy otrzymanego produktu, jest metoda stosowana np. do tworzenia łańcucha węglowodorowego. Reakcja ta, znana pod nazwą reakcji Würtza, polega na zastąpieniu wodoru przy węglu chlorowcem (najczęściej jodem) jako podstawnikiem koordynacyjnym, np.:



Utworzony związek poddaje się następnie działaniu sodu metalicznego, w wyniku czego w miejsce dwóch anionów jodkowych pojawiają się dwa elektrony pochodzące z gazu elektronowego metalicznego sodu. Można to zapisać następująco:



W rezultacie tworzy się drobina złożona, zawierająca elementy budowy substratów wyjściowych:



B. Metody eksperymentalne

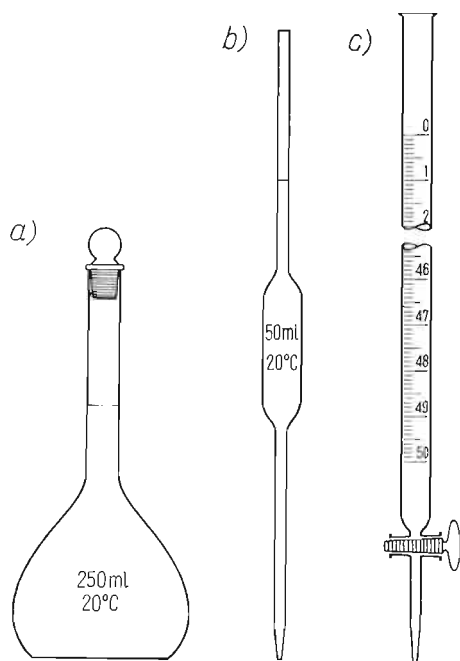
5.10. Analiza miareczkowa

Obok podstawowego celu, w jakim prowadzi się reakcje chemiczne, a którym jest otrzymywanie związków chemicznych, często wykorzystuje się proces chemiczny do ilościowego oznaczenia zawartości interesujących nas drobin w mieszaninie. Jeżeli potrafimy dobrać reagent, który w roztworze np. wodnym reaguje całkowicie z określonymi drobinami w procesie red-ox, ac-bas względnie w procesie złożonym, to ilość tych drobin możemy oznaczyć przez miareczkowanie roztworem reagenta o znanym stężeniu. Miareczkowanie polega na dodawaniu (kroplami) roztworu reagenta z biurety (rys. 5.1c), zaopatrzonej w podziałkę umożliwiającą odczytanie objętości dodanego roztworu. Najważniejszym zagadnieniem jest uchwycenie momentu ukończenia reakcji.

Reagent, działający jak kwas lub zasada albo jako utleniacz czy reduktor, reaguje z badanymi drobinami aż do momentu ich wyczerpania. Dodanie dalszej porcji reagenta powoduje pojawienie się go w postaci nie zmienionej w badanym roztworze. Uchwycenie końca reakcji (tzw. *punktu równoważnikowego*) polega więc na znalezieniu sposobu wykrycia w roztworze nie przereagowanego reagenta. Jest to szczególnie łatwe wtedy, kiedy stosowany reagent jest barwny, a w reakcji przekształca się w związek bezbarwny, jak to ma miejsce np. w przypadku stosowania nadmanganianu potasowego jako utleniacza oznaczanych reduktorów. W środowisku kwaśnym nadmanganian potasowy przechodzi w sól manganawą, która w większym rozcieńczeniu jest bezbarwna. Ukończenie reakcji może więc być uchwycone jako moment pojawienia się zabarwienia w roztworze badanym.

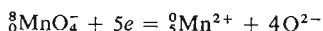
Często udaje się określenie punktu równoważnikowego przez dodanie substancji, zmieniającej swoje zabarwienie w obecności nie przereagowanego reagenta. Do substancji takich należą tzw. *wskazniki* — lakmus, fenoloftaleina, błękit bromotymolowy itp. —

zmieniające zabarwienie w zależności od środowiska. Można wreszcie uchwycić punkt równoważnikowy stosując pomiar fizykochemiczny, np. pomiar przewodnictwa. Miareczkując związek o charakterze zasady kwasem w roztworze wodnym wprowadzamy z reagentem kationy wodorowe, które z anionami wodorotlenowymi zasady tworzą wodę. Ukończenie przemiany może być rozpoznane na podstawie pomiarów przewodnictwa



Rys. 5.1. Naczynia stosowane w analizie miareczkowej: a) kolba miarowa, b) pipeta, c) biureta

roztworu badanego, które w momencie pojawienia się nie przereagowanego kwasu w roztworze raptownie wzrasta na skutek szczególnie dużego przewodnictwa jonów wodorowych. Stężenie reagenta w stosowanym do miareczkowania roztworze musi być oczywiście dokładnie znane. Może być ono podane w molach na liter roztworu albo wygodniej w gramorównoważnikach na liter roztworu (tzw. *normalność* roztworu). Roztworem 1 normalnym nazywamy roztwór, którego jeden liter zawiera jeden mol elementów strukturalnych, takich jak elektrony, aniony wodorotlenkowe itp. Normalność roztworu można określić na podstawie równania połówkowego przemiany reagenta. Nadmanganian potasowy w kwaśnym środowisku reaguje w myśl równania:



W stosunku do wymienianych elektronów zatem 1 molowy roztwór anionów nadmanganianowych jest roztworem 5 normalnym. W takim przypadku roztwór 1 normalny uzyskuje się przez rozpuszczenie takiej ilości nadmanganianu, aby w 1 litrze roztworu znajdowała się 1/5 mola anionów nadmanganianowych. Do tego celu służą kolby miarowe — naczynia szklane kalibrowane „na wlew”; na szyjce kolby znajduje się kreska, określająca objętość cieczy zawartej w naczyniu. Wsypując odważony nadmanganian potasowy w ilości 1/5 mola do kolby jednolitrowej, rozpuszczając go w niewielkiej ilości wody, a następnie dopełniając roztwór wodą do kreski miarowej, uzyskujemy po wymieszaniu 1 normalny

roztwór nadmanganianu potasowego, dla przemiany, w której reaguje on zgodnie z podanym równaniem połówkowym. Nie zawsze jednak przez odważenie można sporządzić roztwór o ściśle określonej normalności. Stałe związki chemiczne bowiem mogą różnić się składem przede wszystkim na skutek obecności w nich zmiennych ilości wody, dużej reaktywności powodującej częściowy rozkład reagenta itp. Do takich związków należy między innymi nadmanganian potasowy, którego roztwór musi być zawsze sprawdzony pod względem zawartości w nim anionów nadmanganianowych. Najmniejszy błąd popełnia się wówczas, gdy określa się stężenie miareczkując znaną ilość substancji, którą mamy zamiar później oznaczać. Znając równanie reakcji nadmanganianu z oznaczanym reduktorem łatwo określić jego ilość za pomocą prostego obliczenia stechiometrycznego.

Znając normalność roztworu reagenta można stosować go do miareczkowania różnych substancji, z którymi reaguje on zgodnie z założoną przy wyznaczaniu normalności reakcją połówkową. Na przykład roztworem nadmanganianu potasowego o znanej normalności można miareczkować różne reduktory, które w środowisku kwaśnym przeprowadzą nadmanganian w kationy manganawe Mn^{2+} .

Badaną próbkę, w której chcemy oznaczyć zawartość określonego składnika, dokładnie odważamy, następnie rozpuszczamy, przenosimy do kolby miarowej, uzupełniamy wodą do kreski i mieszamy. Otrzymujemy w ten sposób roztwór o określonej objętości, w którym jest zawarta odważona ilość substancji. Z tak sporządzonego roztworu pobieramy pipetą (rys. 5.1b) określone porcje roztworu do miareczkowania. Takie postępowanie pozwala na kilkakrotne powtórzenie miareczkowania bez konieczności ponownego odważania próbki.

Warunkiem nieodzownym, który musi być spełniony w przypadku analizy miareczkowej, jest niewystępowanie w roztworze innych, poza oznaczaną, substancji, które reagowałyby ze stosowanym reagentem.

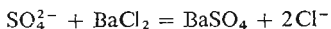
5.11. Analiza wagowa

Miareczkowe określenie ilości badanej substancji w próbce polega na ilościowym przeprowadzeniu procesu chemicznego i uchwyceniu momentu jego ukończenia. Nie występuje tu konieczność wyodrębnienia produktów reakcji.

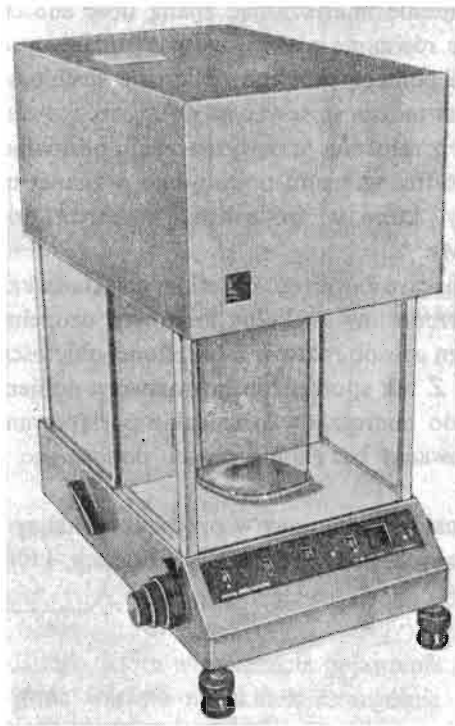
Inną możliwością oznaczenia badanego składnika mieszaniny jest dokonanie ilościowej syntezy związku chemicznego, w skład którego wchodzi określany składnik bezpośrednio lub który powstał przez przekształcenie się badanego składnika. Ważąc otrzymany związek na wadze analitycznej (rys. 5.2) można wyznaczyć zawartość badanego składnika w mieszaninie.

W tych celach przeprowadza się najczęściej taką reakcję wymiany jonów, by oznaczane drobiny wytrąciły się z roztworu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Jeśli np. chcemy oznaczyć zawartość anionów siarczanowych, to rozpuszczamy badaną próbkę, przenosimy ją do kolby miarowej, uzupełniamy wodą do kreski, mieszamy i pobieramy pipetą kilka jednakowych porcji do zlewek w celu przeprowadzenia procesu, z co najmniej dwiema równoległymi próbkami. W naszym przypadku będzie on polegał na podziałaniu nadmiarem roztworu związku chemicznego, zawierającego kationy, które z anionami siarczanowymi tworzą trudno rozpuszczalny związek. Ze względu na mały iloczyn rozpuszczal-

ności siarczanu barowego, dodaje się w tym przypadku najczęściej roztworu dobrze rozpuszczalnej soli barowej, np. chlorku barowego. Zachodzi wówczas reakcja:



Osad siarczanu barowego sącymy przez gęsty sącdek z bibuły, o specjalnie niskiej zawartości popiołu, starannie przemywamy, suszymy, a następnie osad wraz z sączkiem ostrożnie spalamy, tak by powstający węgiel nie zredukował siarczanu barowego, w końcu



Rys. 5.2. Waga analityczna

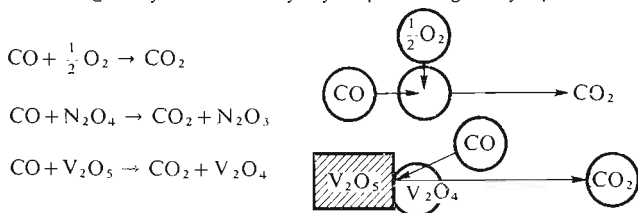
prażymy tak długo, aż masa osadu przestanie się zmieniać. Wszystkie te czynności (suszenie, spalanie, prażenie) przeprowadzamy w zważonym uprzednio tyglu porcelanowym. Na podstawie podanego równania można określić ilość siarczanów w badanej próbce.

Oznaczenie wagowe jest traktowane jako podstawowe oznaczenie analityczne. Ta klasyczna już dziś metoda odegrała ogromną rolę w rozwoju chemii.

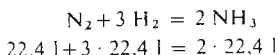
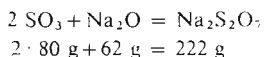
C. Repetytorium

5.12. Przegląd syntetyczny

substrat główny + substrat czynny → produkt główny + produkt uboczny



Ogólny bilans materiałowy przemiany ujmujemy „równaniem reakcji”:

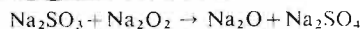


$$p = 1 \text{ atm} \quad t = 0^\circ\text{C}$$

$$pV = nRT$$

Symbole w równaniach odpowiadają ilościom molowym związków. Ponieważ równanie reakcji nie dostarcza informacji odnośnie wydajności procesu (równowagi), przeto bezpośrednio na jego podstawie można określić tylko ilość zużytych substratów przy otrzymywaniu danej ilości produktu. Posługujemy się w tym celu „regułą trzech”.

Reakcje wewnątrzdrobinowe



I. Reakcje kwasowo-zasadowe:

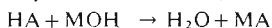
1. Teorie uwzględniające stan substratów procesu:

a. Teoria Arrheniusa: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)

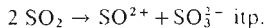
kwas: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$)

zasada: $\text{MOH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{M}^+$

proces kwasowo-zasadowy: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$)



b. Teoria Franklina: $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

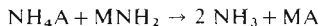


na przykładzie procesów w ciekłym amoniaku

kwas: $\text{NH}_4\text{A} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{A}^-$

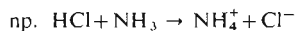
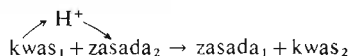
zasada: $\text{MNH}_2 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{M}^+$

proces kwasowo-zasadowy: $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \rightarrow 2 \text{NH}_3$

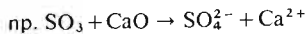
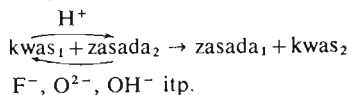


2. Teorie uwzględniające mechanizm procesu:

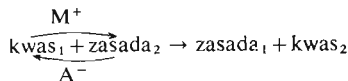
a. Teoria Brönsteda:



b. Teoria Gutmanna i Lindquista:

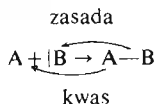


c. Teoria Usanowicza:



3. Teorie uwzględniające stan produktów procesu:

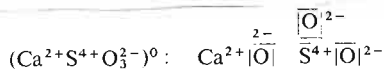
a. Teoria Lewisa:



b. Teoria Pirce'a:



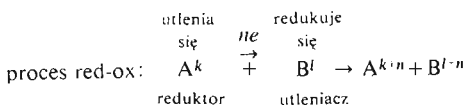
II. Reakcje utleniania i redukcji (red-ox); stopień utlenienia (elektrowartościowość):



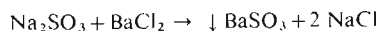
$$(2+) + (4+) + 3 \cdot (2-) = 0$$

utlenianie: ($e \rightarrow$) zwiększanie stopnia utlenienia

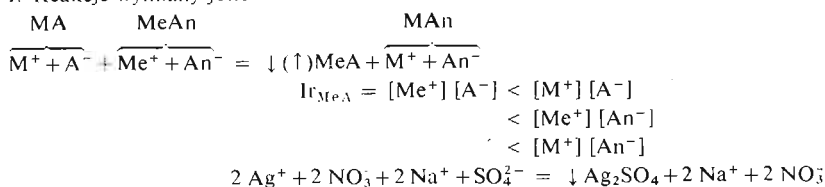
redukcja: ($\leftarrow e$) zmniejszanie stopnia utlenienia



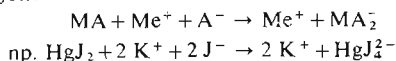
Reakcje zewnątrzrodzinowe



i. Reakcje wymiany jonów:



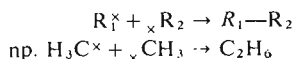
II. Reakcje kompleksowania jonów:



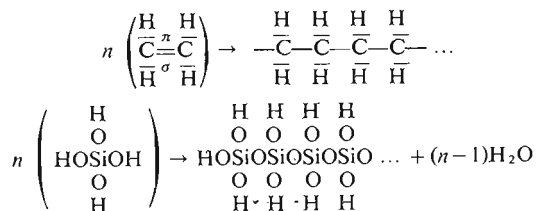
o przebiegu decyduje mała wartość K

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]^4}{[\text{HgJ}_4^{2-}]}$$

III. Reakcje między rodnikami:



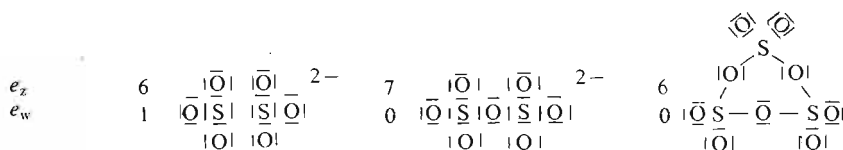
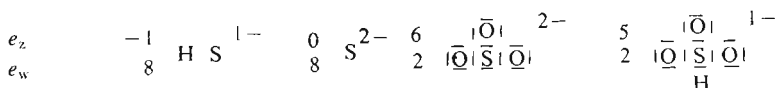
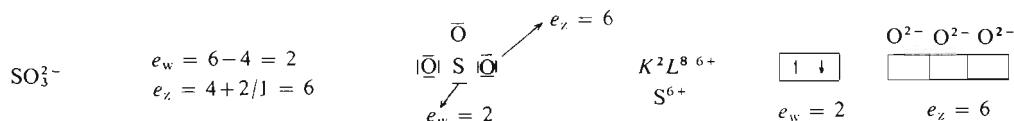
IV. Reakcje polimeryzacji i polikondensacji:



Jednolita teoria procesów wewnątrzdrobinowych bas-ac i red-ox

W opisie procesów stosuje się pojęcia: zasada (bas) odpowiednik reduktor (red), kwas (ac) odpowiednik utleniacz (ox)

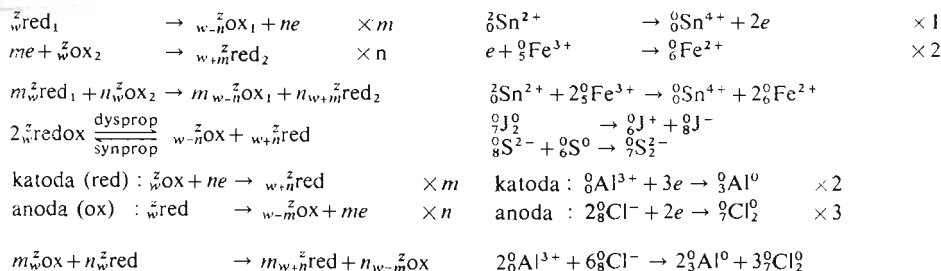
$$e_w = e_0 - G_{ox} \quad e_z = G_{ox} - \frac{q}{n}$$



Procesy red-ox

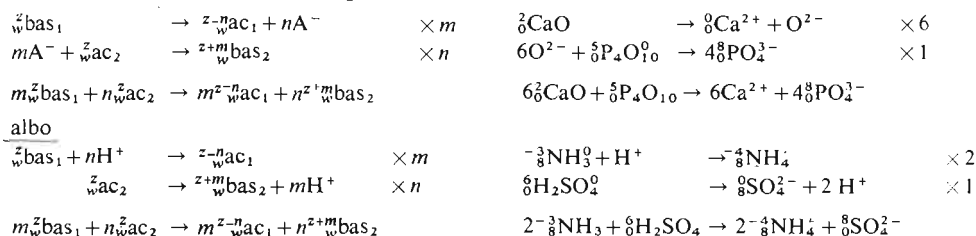
$e_z = \text{const}$

$e_w \neq \text{const}$



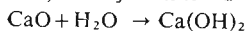
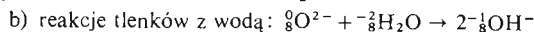
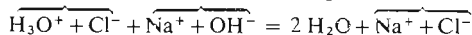
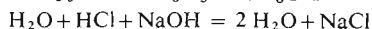
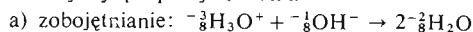
Procesy bas-ac

$e_w = \text{const}$ $e_z \neq \text{const}$

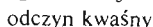
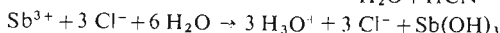
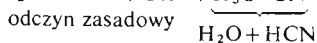
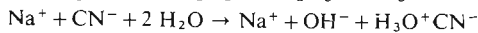
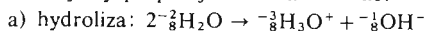


Procesy bas-ac w środowisku wodnym

1. Reakcje synproporcjonowania bas-ac:

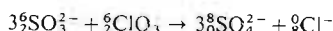
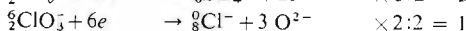
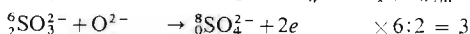
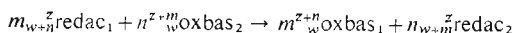
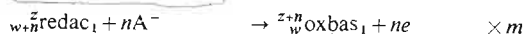


2. Reakcje dysproporcjonowania bas-ac:



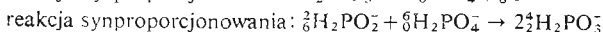
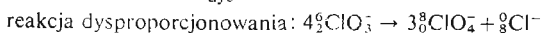
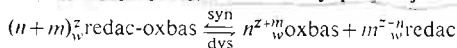
Procesy redac-oxbas

$$e_z + e_w = \text{const}$$



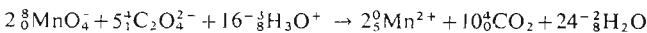
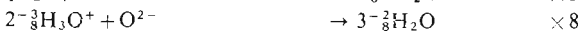
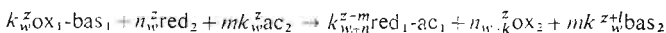
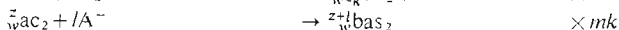
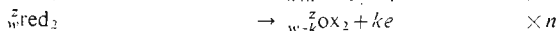
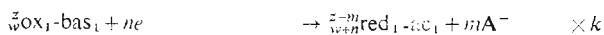
Procesy dysproporcjonowania i synproporcjonowania redac-oxbas

$$e_z + e_w = \text{const}$$

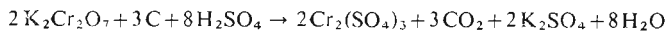


Procesy złożone red-ac i ox-bas

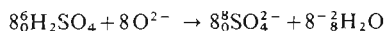
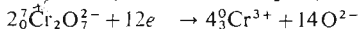
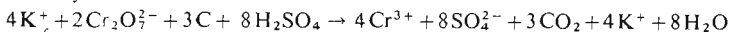
$$e_z + e_w = \text{const}$$



Przedstawienie procesów półkowych reakcji

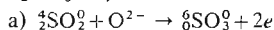
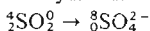


drobiny

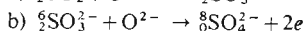
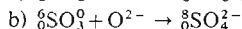
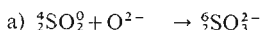


Projektowanie procesów:

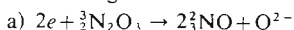
1. Wyznaczanie procesów substratu głównego



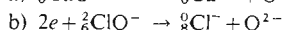
albo



2. Dobór reagentów



albo



5.13. Pytania

- 5.1. 1. Czym jest uwarunkowany dobór substratu głównego oraz substratu czynnego (reagenta)?
2. W jaki sposób wyraża się ogólny bilans materiałowy reakcji?
3. Oblicz, ile metrów sześciennych tlenku węgla zużyto do zredukowania jednej tony tlenku żelazowego (tlenek węgla znajduje się pod ciśnieniem 20 atm i w temp. 50°C).
- 5.2. 1. Podaj przykład reakcji wewnątrz- i zewnątrzdrobinowej.
2. Uzasadnij, że wodny roztwór kwasu siarkowego jest kwasem zarówno w sensie definicji Arrheniusa jak i rozszerzonej definicji rozpuszczalnikowej.
3. Czym jest chlorek amonowy w roztworze wodnym, a czym w ciekłym amoniaku?
4. Na czym polega proces zobojętniania w ciekłym amoniaku?
5. Stosując teorię Brönsteda, Gutmanna i Lindquista uzasadnij, że reakcja między kationem hydrodionowym a anionem wodorotlenowym, prowadząca do otrzymania wody, jest procesem kwasowo-zasadowym.
6. Czy reakcja między wodorotlenkiem glinowym a wodorotlenkiem sodowym, prowadząca do otrzymania glinianu sodowego, jest reakcją kwasowo-zasadową w sensie teorii Brönsteda?
7. Jaka teoria kwasów i zasad pozwala na traktowanie procesu otrzymywania cyanożelazynu potasowego z cyjanku potasowego i cyjanku żelazawego za proces kwasowo-zasadowy?
8. Sformułuj teorię kwasów i zasad Lewisa.
9. Jakie reakcje zaliczamy do klasy reakcji utleniania i redukcji?
10. Jak wiąże się zmiana stopnia utlenienia w procesie z utlenianiem i redukcją?
11. Jaki jest związek liczby e_w ze stopniem utlenienia?
12. Podaj sposób obliczania liczby e_w .
13. Jak definiuje się liczbę e_z ?
14. Przedstaw sens fizyczny liczby e_w i liczby e_z .
15. Jakie wartości przyjmuje liczba e_w w związkach z wodorem?
16. Czy liczbami e_z i e_w opisuje się zawsze tylko centrum koordynacji?
17. Jakie pojęcia są odpowiednikami pojęć kwas i zasada?
18. Jak definiuje się proces red-ox na podstawie zmiany liczby e_w ?
19. Przedstaw reakcję między siarczanem miedziowym a żelazem, prowadzącą do otrzymania miedzi i siarczanu żelazawego w postaci „reakcji połówkowych” oraz w postaci równania sumarycznego.
20. Zdefiniuj proces kwasowo-zasadowy na podstawie zmiany liczby e_z .
21. Przedstaw reakcję między trójtlenkiem glinu a tlenkiem sodu, w wyniku której otrzymuje się glinian sodowy, „równaniami połówkowymi”, a następnie pełnym równaniem procesu.
22. Jak definiuje się sprzężoną reakcję redac-oxbas na podstawie zmiany liczb e_z i e_w ?
23. Przedstaw reakcję między tlenkiem węgla a pięciotlenkiem fosforu, prowadzącą do otrzymania dwutlenku węgla i wolnego fosforu, „równaniami połówkowymi”, a następnie równaniem sumarycznym.
24. Czy sprzężone procesy redac-oxbas przebiegają tylko między drobinami pierwiastków głównych?
25. Omów, z punktu widzenia jednolitej teorii kwasów-zasad i reduktorów-utleniaczy, proces utleniania węgla dwuchromianem potasowym przebiegający w obecności kwasu siarkowego i prowadzący do otrzymania siarczanu potasowego, siarczanu chromowego, dwutlenku węgla i wody.
- 5.3. 1. Przedstaw proces zobojętniania w roztworze wodnym przy zastosowaniu jednolitej teorii kwasów-zasad i utleniaczy-reduktorów.
2. Przedstaw reakcję amfoteru, wodorotlenku antymonowego, z mocnym kwasem i z mocną zasadą.
3. Jak przebiega reakcja wodorotlenku amfoterycznego z mocną zasadą w stanie stopionym?
4. Czy proces zobojętniania jest analogiem reakcji synproporcjonowania?
5. Jak reagują mocne kwasy z solami wywodzącymi się z kwasów słabych?
6. Przedstaw proces hydrolizy octanu sodowego.
7. Czy reakcja hydrolizy jest analogiem reakcji dysproporcjonowania?
8. Jaki odczyn ma wodny roztwór chlorku antymonowego?
9. Czy reakcja tlenków z wodą jest procesem kwasowo-zasadowym?
10. Czy aniony kwasów tlenowych mogą reagować z wodą podobnie jak tlenki?

11. Jak zdefiniować pojęcie kwasu i zasady w sensie teorii rozpuszczalnikowej w ciekłym dwutlenku siarki?
 12. Podaj kilka przykładów procesów kwasowo-zasadowych przebiegających w fazie stałej.
 13. Podaj przykład procesu kwasowo-zasadowego, w którym substraty są rozdzielone między fazę stałą a gazową.
- 5.4.**
1. W jakich warunkach można przeprowadzić proces red-ox, polegający tylko na wymianie elektronów?
 2. Podaj przykład reakcji red-ox, w której donorem elektronów jest faza metaliczna.
 3. Podaj przykład reakcji red-ox, w której donorem elektronów jest wolny wodór.
 4. Zinterpretuj proces redukcji wodorem.
 5. Jaka jest różnica w udziale połączeń pierwiastków głównych i przejściowych w procesach red-ox?
 6. Podaj przykład reakcji dys- i synproporcjonowania.
 7. Jak można prowadzić procesy red-ox, wymuszając je przez przyłożenie napięcia do elektrod zanurzonych w układzie.
 8. Przedstaw w postaci reakcji półówkowych a następnie w postaci pełnego równania proces elektrolizy stopionego wodorotlenku sodowego.
- 5.5.**
1. Podaj przykład sprzężonego procesu redac-oxbas drobin pierwiastków głównych.
 2. Podaj przykłady procesów sprzężonych, które mają charakter reakcji dysproporcjonowania albo synproporcjonowania.
 3. Czy drobin pierwiastków przejściowych ulegają sprzężonym procesom redac-oxbas?
 4. Podaj przykład procesu złożonego, w którym jako utleniacz został zastosowany nadmanganian potasowy.
- 5.6.**
1. W jaki sposób projektuje się proces chemiczny mający doprowadzić do otrzymania konkretnego związku chemicznego?
 2. Jak uzgadnia się równanie reakcji chemicznej, gdy znamy jej substraty i produkty?