

## Stałe fizykochemiczne

### Iloczyny rozpuszczalności

**Tabela 1**

Podano stężeniowe iloczyny rozpuszczalności dla  $t=25^{\circ}\text{C}$  jako  $\text{pK}_{\text{sp}}$ , czyli  $-\log_{10}(\text{K}_{\text{sp}})$ .

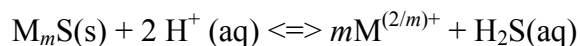
Wzór	$\text{pK}_{\text{sp}}(I=0)$	$I=0,05$	$I=0,1$	$I=0,2$	$I=0,5$
$\text{AgCH}_3\text{COO}$	2,712	2,539	2,489	2,429	2,338
$\text{AgBr}$	12,27	12,10	12,04	11,98	11,87
$\text{AgCl}$	9,752	9,575	9,523	9,456	9,343
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	11,95	11,42	11,26	11,07	10,74
$\text{AgCN}$	16,22	16,05	16,00	15,95	15,86
$\text{AgI}$	16,07	15,89	15,84	15,78	15,67
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	11,27	10,75	10,60	10,42	10,15
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	16,05	15,01	14,70	14,33	13,73
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	4,921	4,395	4,236	4,043	3,724
$\text{Al}(\text{OH})_3$	33,70	32,69	32,42	32,14	31,79
$\text{AlPO}_4$	18,20	16,66	16,23	15,75	15,06
$\text{BaCO}_3$	8,588	7,910	7,724	7,516	7,236
$\text{BaC}_2\text{O}_4$	6,100	5,409	5,208	4,975	4,613
$\text{BaCrO}_4$	9,932	9,232	9,022	8,770	8,354
$\text{BaF}_2$	6,735	6,213	6,058	5,876	5,577
$\text{BaSO}_4$	9,967	9,268	9,059	8,807	8,399
$\text{BaSO}_3$	9,301	8,609	8,409	8,175	7,812
$\text{CaCO}_3(\text{kalcyt})$	8,474	7,793	7,604	7,391	7,096
$\text{CaF}_2$	10,46	9,955	9,815	9,660	9,453
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5,299	4,799	4,663	4,521	4,351
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,634	7,959	7,772	7,569	7,297
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	32,68	30,12	29,39	28,57	27,38
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,503	3,818	3,625	3,405	3,085
$\text{CdCO}_3$	12,00	11,32	11,14	10,93	10,66
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	19,70	19,20	19,07	18,94	18,80
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	16,31	15,82	15,69	15,55	15,40
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	38,55	37,56	37,31	37,06	36,80
$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	22,19	21,67	21,52	21,34	21,06
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	17,90	17,38	17,22	17,04	16,75
$\text{Hg}_2\text{I}_2$	28,28	27,76	27,61	27,43	27,16
$\text{HgI}_2$	28,54	28,02	27,88	27,71	27,46
$\text{KClO}_4$	1,979	1,810	1,759	1,706	1,625
$\text{MgF}_2$	10,29	9,788	9,656	9,516	9,354
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	11,25	10,76	10,63	10,50	10,38
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	12,60	11,41	11,07	10,69	10,16
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	12,80	12,30	12,17	12,04	11,89
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	15,26	14,76	14,63	14,50	14,35
$\text{PbBr}_2$	5,180	4,660	4,507	4,327	4,042
$\text{PbCl}_2$	4,770	4,248	4,094	3,910	3,622
$\text{PbF}_2$	7,481	6,963	6,812	6,636	6,364
$\text{PbI}_2$	8,009	7,489	7,337	7,159	6,879
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	15,30	14,79	14,64	14,48	14,24
$\text{PbSO}_4$	7,597	6,903	6,699	6,455	6,069
$\text{SrCO}_3$	9,252	8,564	8,368	8,140	7,807
$\text{SrC}_2\text{O}_4$	7,301	6,618	6,425	6,206	5,896
$\text{SrSO}_4$	6,463	5,772	5,572	5,336	4,979
$\text{ZnCO}_3$	9,836	9,162	8,979	8,782	8,529
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	16,52	16,03	15,90	15,77	15,64

W celu interpolacji stałych należy zastosować wzory:

$$\text{pK}(I) = \text{pK}(I_1) + (I-I_1)(I_2-I_1)(\text{pK}_2-\text{pK}_1), \text{ a następnie } \text{K}(I) = 10^{-\text{pK}(I)}$$

## Rozpuszczalność siarczków

Dla obliczania rozpuszczalności siarczków w kwasach (pH<5) lepsze wyniki uzyskuje się w oparciu o stałe równowagi roztwarzania:



Wynika to *m.in.* z trudności eksperymentalnych i teoretycznych w wyznaczeniu drugiej stałej dysocjacji kwasu siarkowodorowego. Każda zmiana stałych kwasowości H<sub>2</sub>S wymaga również korekty iloczynów rozpuszczalności wszystkich siarczków. Do wyznaczenia i stosowania stałych podanych w **Tabeli 2** nie trzeba znać wartości K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub> dla H<sub>2</sub>S.

**Tabela 2**

Wzór osadu	K (I=0)	I=0,05	I=0,1	I=0,2	I=0,5
CdS	$8 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$
CuS	$6 \cdot 10^{-16}$	$8,92 \cdot 10^{-16}$	$9,99 \cdot 10^{-16}$	$1,14 \cdot 10^{-15}$	$1,39 \cdot 10^{-15}$
FeS	$6 \cdot 10^2$	$8,93 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$
PbS	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,62 \cdot 10^{-7}$	$5,37 \cdot 10^{-7}$	$6,57 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$
MnS (zielony)	$3 \cdot 10^7$	$4,46 \cdot 10^7$	$5,00 \cdot 10^7$	$5,72 \cdot 10^7$	$7,03 \cdot 10^7$
HgS (czarny)	$2 \cdot 10^{-32}$	$3,04 \cdot 10^{-32}$	$3,49 \cdot 10^{-32}$	$4,18 \cdot 10^{-32}$	$5,89 \cdot 10^{-32}$
Ag <sub>2</sub> S	$6 \cdot 10^{-30}$	$6,27 \cdot 10^{-30}$	$6,55 \cdot 10^{-30}$	$7,15 \cdot 10^{-30}$	$9,29 \cdot 10^{-30}$
ZnS (sfaleryt)	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$

Korekcje dla zadanej siły jonowej obliczono w oparciu o wzór  $K = K(0) \cdot \frac{f_H^2}{f_M}$ , dla siarczków typu MS i jego analog dla Ag<sub>2</sub>S. Współczynniki aktywności obliczono w oparciu o metodę SIT zakładając KNO<sub>3</sub> jako elektrolit podstawowy.

### Literatura:

R.J. Myers, J. Chem. Educ. 63 (1986) 687

“The new low value for the second dissociation constant for H<sub>2</sub>S: Its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria”

## Stałe tworzenia związków kompleksowych

Tabela 3

W tabeli podano logarytmów dziesiętne z sumarycznych stałych tworzenia  $\beta$

<i>Wzór</i>	<i>I=0</i>	<i>I=0,05</i>	<i>I=0,1</i>	<i>I=0,2</i>	<i>I=0,5</i>
<i>ligand Cl<sup>-</sup></i>					
HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,71	15,38	15,29	15,19	15,07
<i>ligand CN<sup>-</sup></i>					
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	21,51	21,31	21,22	21,1	20,82
Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22,96	22,58	22,44	22,25	21,83
					<b>18,9 (I=3)</b>
Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30,3	30,63	30,70	30,76	30,79
Hg(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42,04	41,65	41,5	41,29	40,81
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	<b>35,4</b>				
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	<b>43,6</b>				
Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	31,79	31,43	31,3	31,13	30,81
Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,72	16,34	16,21	16,02	15,62
<i>ligand CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></i>					
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	4,02	3,51	3,37	3,20	2,96
<i>ligand F<sup>-</sup></i>					
FeF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>					<b>11,86</b>
<i>ligand I<sup>-</sup></i>					
HgI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30,40	30,07	29,98	29,90	29,8
PbI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,61	4,28	4,19	3,97	<b>3,9 (I=1)</b>
<i>ligand NH<sub>3</sub></i>					
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>			<b>7,40</b>		
Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>			<b>6,92</b>		
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>			<b>5,31</b>		
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>					<b>35,2 (I=2)</b>
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>			<b>12,59</b>		
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>			<b>8,49</b>		
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>			<b>9,06</b>		
<i>ligand OH<sup>-</sup></i>					
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	34,29	33,31	33,07	32,83	32,61
					<b>33,3 (I=2)</b>
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14,18	13,68	13,54	13,39	13,20
			<b>13,3 (I=0,3)</b>		
Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,62	12,32	12,26	12,22	12,29
					<b>13,3 (I=2)</b>
<i>ligand SCN<sup>-</sup></i>					
Ag(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8,93	8,76	8,70	8,64	8,53
					<b>8,2 (I=2,2)</b>
Fe(SCN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	<b>6,4 (I zmienna)</b>				
<i>ligand S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></i>					
Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	13,46	13,44	13,42	13,38	13,27
Pb(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	6,4	5,69	5,47	5,19	4,70