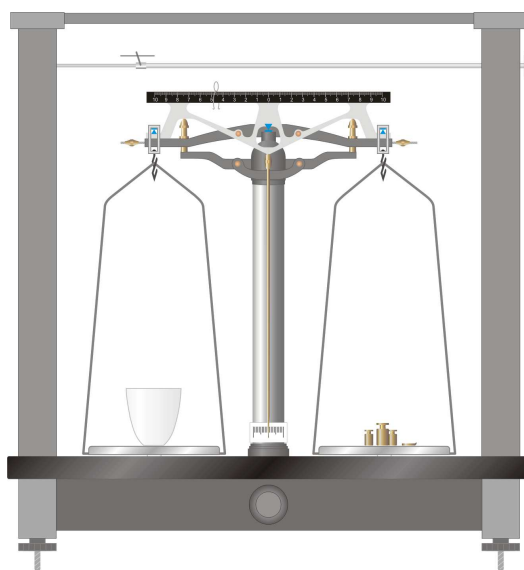


KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

Silvestar Krka - Eni Generalić

ZBIRKA ZADATAKA IZ ANALITIČKE KEMIJE



Split, 1. listopada 2012.

SADRŽAJ

UVOD.....	3
Sastav otopine.....	3
RAVNOTEŽA.....	10
Ravnoteža vode.....	11
Aktivitet, ionska jakost.....	15
Pojam pH.....	17
Jake kiseline (baze).....	18
Slabe kiseline (baze).....	19
Poliprotionske kiseline.....	22
Polihidroksidne baze.....	26
Sastav otopina poliprotičnih kiselina u ovisnosti o pH.....	27
Konjugirani par kiselina - baza.....	31
Puferi; soli.....	32
Puferi - smjese slabe kiseline (baze) i njene soli.....	34
KOMPLEKSI.....	35
RAVNOTEŽE TALOGA.....	42
OKSIDO-REDUKCIJSKE (REDOKS) RAVNOTEŽE	51
EKSTRAKCIJA.....	54
GRAVIMETRIJA.....	57
VOLUMETRIJA (TITRIMETRIJA).....	63

UVOD

Sastav otopine

U ovom dijelu dat će se pregled osnovnih kemijskih računanja. Prije diskutiranja ravnotežnih izračunavanja potrebno je dobro upoznati različite načine izražavanja količine supstancije koje ulaze u kemijsku reakciju.

Koncentracijske jedinice

Budući se najveći dio našega rada odnosi na otopine potrebno je diskutirati koncentracije koje su definirane kao količine supstancija otopljene u jedinici volumena. Od mnogih različitih načina izražavanja koncentracije mi ćemo najčešće odabrati one koje obuhvaćaju molove, koji imaju najveći kemijski značaj.

Osnovne mjerne jedinice:

- masa (m): - gram (g); miligram (mg)
- volumen (obujam) (V): - litra (L ili l); mililitra (mL ili ml)
- gustoća (ρ): - gram po mililitri (g/ml)
- količina (n): - mol
- molna masa (M): - gram po mol (g/mol)
- koncentracija (c): - mol po litri (mol/L) i

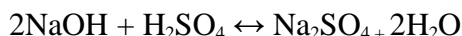
bezdimenzijske veličine udjela (w)

- postotak (%); promil (‰, ppt), dijelovi na milijun (ppm)

Mol - koncept

Mjerenje količine reagirajućih supstancija treba se uvijek dovesti u vezu s osnovnim kemijskim opisom materije, tj. s brojem molekula sadržanih u uzorku supstancije koja nas zanima. Sigurno nema značajnije karakteristike uzorka materije, s kemijskog gledišta, od broja kemijskih jedinica ili sadržanih vrsta (molekule, iona, ...). Iako svojstva uzorka kao što su masa, volumen, boja, miris itd. su interesantna, broj molekula u supstanciji nam omogućava kako bismo lakše predvidjeli, iz kemijske jednadžbe, koje količine supstancija u istoj reakciji će biti potrebne ili proizvedene.

Razmotrimo za primjer reakciju natrijeva hidroksida sa sumpornom kiselinom, a sukladno jednadžbi:



Ako imamo uzorak natrijeva hidroksida koji sadrži 100 molekula natrijeva hidroksida, jednostavnim pregledom jednadžbe ćemo utvrditi da je 50 molekula sumporne kiseline potrebno za reakciju s uzorkom natrijeva hidroksida i da će reakcijom nastati 50 molekula natrijeva sulfata i 100 molekula vode.

Raditi s brojem molekula je nespretno jer ih je jako mnogo čak i u najmanjoj količini materije. Ove poteškoće mogu biti uklonjene korištenjem Avogadrova broja, $6,023 \times 10^{23}$, za molekule (i druge vrste) kao kemijske "dužine". Nazovimo količinu materije koja sadrži ovaj broj molekula **MOL**.

Godine 1971. mol je prihvaćen kao osnovna SI - jedinica za množinu (količinu) tvari i definira se:

mol je količina tvari nekog sustava koji sadržava toliko jedinki koliko ima atoma u 0,012 kg ugljika 12.

Dakle, mol sadrži Avogadrov broj jedinki.

Iz ove definicije slijedi i definicija:

Relativna atomska (molekularna) masa je omjer mase jednog mola atoma elemenata (molekula spoja) i 1/12 mase jednog mola nuklida ^{12}C .

Masu jednog mola nazivamo *molarnom masom* (molnom masom) i označavamo $M(\text{B})$ - a izražava se najčešće u gramima po molu.

Odnos između mase tvari - m i množine njenih jedinki - n je molarna masa te tvari za te jedinice - M :

$$M = m / n$$

SI - jedinica je kg mol^{-1} .

U analitičkoj praksi često se koriste i manje jedinice. Tako se koristi za:

- količinu tvari: molovi, milimolovi, mikromolovi, odnosno za $M(\text{B})$ g/mol ili mg/mmol ili $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$
- volumen: m^3 , dm^3 , cm^3 odnosno, l (ili L), ml (ili mL), μl (ili μL)
- količinska koncentracija: broj molova po litri (mol/L), odnosno mmol/mL i $\mu\text{mol}/\mu\text{L}$

Vraćajući se na naš primjer s natrijevim hidroksidom sada možemo zamijeniti molekule s molovima bez mijenjanja smisla prije navedenog obrazloženja, budući je broj molova mjera broja molekula: sto molova natrijeva hidroksida će trebati pedeset molova sumporne kiseline za proizvesti pedeset molova natrijeva sulfata i sto molova vode.

U periodnom sustavu elemenata ispod simbola elementa navedena je relativna atomska masa. Primjerice relativna masa Ca je 40,078, pa 1 mol Ca ima masu 40,078 g tj. $M(\text{Ca}) = 40,078 \text{ g/mol}$

Za spojeve: relativna molna masa je zbroj relativnih atomskih masa elemenata.

Kvantitativno izražavanje sastava otopine

Otopine su homogene smjese dvije ili više čistih tvari u stanju molekulske disperzije. Za izražavanje njihovog sastava najčešće se koristi:

1. *koncentracija* tj. omjer neke veličine za tvar B (količine - $n(\text{B})$, mase - $m(\text{B})$, volumena - $V(\text{B})$) i volumena otopine (V)

- (količinska, množinska) koncentracija tvari B: $c(\text{B}) = n(\text{B}) / V$

(Često se označava na način da se kemijska formula stavi u uglate zagrade tj. s [B])

- masena koncentracija tvari B: $\gamma(\text{B}) = m(\text{B}) / V$

- volumenska koncentracija tvari B: $\sigma(\text{B}) = V(\text{B}) / V$

2. *molalitet*, tj. omjer množine sastojka i mase otapala: $b(\text{B}) = n(\text{B}) / m(\text{A})$

3. *udjel* tj. omjer neke veličine za tvar B (masa, količina, volumen) i zbroja vrijednosti te veličine svih sastojaka smjese

- masenim udjelom tvari B: $w(\text{B}) = m(\text{B}) / m$ odnosno $m(\text{B}) / \sum m_i$

- molnim (količinskim) udjelom: $x(\text{B}) = n(\text{B}) / n$ odnosno $n(\text{B}) / \sum n_i$

- volumenskim udjelom tvari B: $\varphi(\text{B}) = V(\text{B}) / \sum V_i$

4. *omjerom* neke veličine za tvar B i te veličine za otapalo A

- masenim omjerom, $\frac{m(\text{B})}{m(\text{A})}$

- molnim (količinskim) omjerom, $n(\text{B}) / n(\text{A})$

- volumenskim omjerom, $V(\text{B}) / V(\text{A})$

Primjer:

Zadatak 1. Koliko mola ima u:

a) 100 g BaCl_2

b) 50 g $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

c) 7306 mg NaCl

Rješenje:

a)

$$100 \text{ g BaCl}_2 = m(\text{BaCl}_2)$$

$$n(\text{BaCl}_2) = ?$$

molna masa BaCl₂:

$$M(\text{BaCl}_2) = M(\text{Ba}) + 2M(\text{Cl}) = 137,36 \text{ g/mol} + 2 \cdot 35,0 \text{ g/mol} = 208,36 \text{ g/mol}$$

Općenito vrijedi: $n = \frac{m}{M}$, a za BaCl₂: $n(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{M(\text{BaCl}_2)}$

$$n(\text{BaCl}_2) = \frac{100,000 \text{ g}}{208,36 \text{ g/mol}} = 0,48 \text{ mol}$$

Odgovor: U 100,00 g BaCl₂ ima 0,48 mola BaCl₂!

b)

$$n(\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{50,000 \text{ g}}{354,74 \text{ g/mol}} = 0,14 \text{ mol}$$

c)

$$n(\text{NaCl}) = \frac{7,306 \text{ g}}{58,45 \text{ g/mol}} = 0,125 \text{ mol}$$

Za vježbu izračunati (provjeriti) s jedinicama mg - mmol.

Važno: U računanju uvijek upotrebljavati odgovarajuće jedinice: gram - mol - litar;
mg- mmol - ml ili µg - µmol - µl

Primjer zadatka s količinskom koncentracijom:

Zadatak 1. Koliko grama Ca(NO₃)₂ treba za pripremu 200 ml otopine, ako je koncentracija $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,028 \text{ mol/L}$?

Rješenje:

$$n = c \times V$$

1) g - mol - L

$$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,028 \text{ mol/L}$$

$$V = 200 \text{ mL} = 0,200 \text{ L}$$

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,200 \text{ L} \times 0,028 \text{ mol/L} = 0,0056 \text{ mol}$$

$$m = n \times M$$

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,0056 \text{ mol} \times 164,096 \text{ g/mol} = 0,919 \text{ g}$$

Odgovor: Za pripremu 200 ml (0,200 L) otopine koncentracije $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,028 \text{ g/mol}$ potrebno je 0,919 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

2) mg - mmol - ml

$$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,028 \times 10^{-3} \text{ mmol}/10^{-3} \text{ mL} = 0,028 \text{ mmol/mL}$$

$$V = 200 \text{ mL}$$

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 200 \text{ ml} \times 0,028 \text{ mmol/ml}$$

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 5,6 \text{ mmol}$$

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 5,6 \text{ mmol} \times 164,096 \text{ mg/mmol}$$

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 919 \text{ mg}$$

Zadaci za vježbu:

1. Koliko grama CoCl_2 treba uzeti za pripremu 2000 ml otopine koncentracije $c(\text{CoCl}_2) = 1,300 \text{ mol/L}$?

Rješenje: 337,62 g

2. Izračunati koncentraciju otopine Na_2HPO_4 koja sadrži 28,39 g Na_2HPO_4 u 800,0 ml otopine.

Rješenje: $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,2500 \text{ mol/L}$

3. U kojem volumenu treba otopiti 15,0 g $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ da bi dobili otopinu koncentracije $c(\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1400 \text{ mol/L}$?

Rješenje: 438,6 ml

Primjer zadatka s masenom koncentracijom

Zadatak 1. Koliko grama NaCl treba za pripremu 20 ml otopine masene koncentracije $\gamma(\text{NaCl}) = 20 \text{ mg/ml}$

Rješenje:

$$m = \gamma \times V$$

$$m(\text{NaCl}) = 20 \text{ mg/ml} \times 20 \text{ ml} = 400 \text{ mg} = 0,400 \text{ g}$$

Primjer s masenim udjelima

Zadatak 1. Nađite maseni udjel NaCl u otopini ako je 40 g NaCl otopljeno u 760 ml vode.

$$w(\text{tvari}) = \frac{m(\text{tvari})}{m(\text{otopine})}$$

$$w(\text{tvari}) = \frac{m(\text{tvari})}{m(\text{tvari}) + m(\text{otapala})}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{40 \text{ g}}{40 \text{ g} + 760 \text{ g}} = 0,05$$

ili u postocima (%), što se često traži:

$$w(\text{NaCl}) = 0,05 \times 100 = 5 \%$$

(gustoću vode najčešće prihvaćamo da je 1,0 g/ml)

Zadatak 2. Otopina nitratne kiseline ima gustoću $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$ i maseni udjel $w(\text{HNO}_3) = 70 \%$. Nađite masu HNO_3 koja se nalazi u 100 ml otopine.

Rješenje:

$$m = V \times \rho$$

$$m(\text{otopine}) = 100 \text{ ml} \times 1,42 \text{ g/ml} = 142 \text{ g}$$

$$m(\text{HNO}_3) = 142 \text{ g} \times 70/100 = 99,4 \text{ g}$$

U 100 ml koncentrirane HNO_3 , $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$, $w(\text{HNO}_3) = 70 \%$ nalazi se 99,4 g HNO_3

Zadatak 3. Nađite volumen koncentrirane HCl ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$, $w(\text{HCl}) = 37 \%$) potreban za pripremu 100 ml otopine HCl, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

Rješenje:

masa 1 ml konc. HCl ($m = \rho \times V$):

$$m = 1,19 \text{ g/ml} \times 1 \text{ ml} = 1,19 \text{ g}$$

masa HCl u 1 ml konc. HCl:

$$m(\text{HCl}) = \frac{w(\text{HCl}) \times m(\text{otopine})}{100}$$

$$m(\text{HCl}) = \frac{37 \times 1,19 \text{ g}}{100} = 0,44 \text{ g}$$

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$$

množina HCl u 1000 mL otopine HCl, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$:

$$n = c \times V$$

$$n = 3 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L}$$

$$n = 3 \text{ mol}$$

masa HCl ($m = n \times M$):

$$m(\text{HCl}) = 3 \text{ mol} \times 36,5 \text{ g/mol} = 109,5 \text{ g}$$

Za 1000 ml potrebno je 109,5 g, a za 100 ml 10,95 g HCl.

1 mL konc. HCl sadrži 0,44 g HCl;

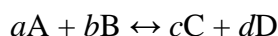
10,95 g HCl nalazi se u:

$$\frac{10,95}{0,44} = 25 \text{ mL koncentrirane otopine HCl}$$

RAVNOTEŽA

Najveći broj kemijskih reakcija sa kojima se susrećemo su povratne, jer kao što polazne supstancije reagirajući međusobno daju produkte reakcije, teko i produkti u većoj ili manjoj mjeri reagiraju i daju početne supstancije. Teorijski nema konačnih reakcija ali praktično mnoge reakcije su konačne, odnosno na kraju reakcije prisutni su skoro samo produkti reakcije, dok su početne supstancije u vrlo malim koncentracijama. Kod povratnih reakcija u svakom trenutku odvijaju se reakcije u oba pravca, a položaj ravnoteže mijenja se s uvjetima koji vladaju u sustavu: temperatura, tlak, koncentracija.

Za kemijsku reakciju općeg tipa:



izraz za konstantu ravnoteže glasi:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

[] – uglate zagrade označavaju koncentraciju u mol/L

K – predstavlja brojčanu vrijednost konstante i naziva se konstanta kemijske reakcije

Konvencijom (dogovorom) produkti reakcije nalaze se u brojniku, a početne supstancije u nazivniku.

Ovisno o prirodi kemijske reakcije konstante kemijske reakcije imaju različite oznake, nazive i vrijednost:

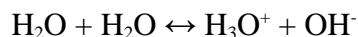
- ravnoteža vode – K_w – ionski produkt vode
- slabe kiseline (baze) – K_k (K_b) – konstanta ionizacije kiseline (baze)
- hidroliza soli – K_h – konstanta hidrolize
- ravnoteža kompleksa – $K_{stab.}$ ($K_{nestab.}$) – konstanta stabilnosti (nestabilnosti)
- heterogena ravnoteža – K_{sp} (K_{pt}) – konstanta produkta topljivosti
- oksidoredukcijske ravnoteže – K

U izrazima za konstante kemijske ravnoteže ne pojavljuje se koncentracija vode pa i onda kad se voda javlja kao reagens ili produkt reakcije. Razlog tome je što se sve ovo odnosi na razrijeđene vodene otopine gdje je koncentracija vode vrlo velika u odnosu na druge vrste i praktično je konstantna. Dakle, može se prihvatiti da je koncentracija vode uključena u konstantu kemijske ravnoteže.

Kod heterogenih ravnoteža izraz za konstantu ne sadrži koncentraciju krute faze – izraz za ravnotežu može se primijeniti jedino kad je kruta faza prisutna (u višku), ravnoteža je određena koncentracijom reaktanata u krutoj fazi, koja je konstantna i nezavisna od količine krute faze i također se može smatrati da je uključena u konstantu ravnoteže, K .

Ravnoteža vode

U vodi postoji sljedeća ravnoteža:



što je razlog da vodena otopina uvijek sadrži hidronij i hidroksid ion. Primjenom zakona o djelovanju masa – ravnoteža dovodi do izraza:

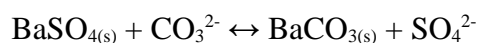
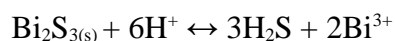
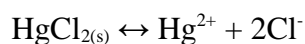
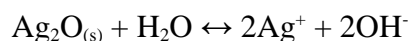
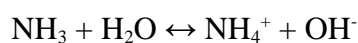
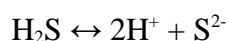
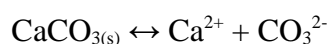
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

K_w – predstavlja ionski produkt vode i ima vrijednost 1×10^{-14} pri 25 °C.

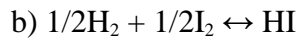
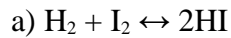
U čistoj vodi i u otopinama supstancija koje ne reagiraju s vodom $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Kad dolazi do reakcije s vodom tada je $[\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-]$ i izračunavaju se koristeći odgovarajuće konstante ravnoteže.

Zadatak 1. Napišite izraze za konstante ravnoteže sljedećih sustava (ako nije drugačije označeno vrste su u vodenoj otopini):



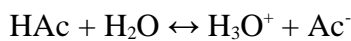
Zadatak 2. Napišite izraze za konstante ravnoteže za sljedeće sustave, a koji predstavljaju reakcije između vodika i joda u plinovitoj fazi:



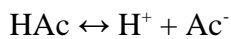
Jesu li konstante ravnoteže za sustav a) i b) iste ili različite? Hoće li smjesa početnog sustava, ako je za svaku jedinku jednadžbi $c = 1 \text{ mol/L}$ doseći isti ravnotežni sastav kod a) i kod b)? Objasni!

Zadatak 3. Acetatna kiselina, HAc, $c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/L}$ disocira 1,34 % ($\alpha = 0,0134$). Izračunajte konstantu disocijacije (konstantu ravnoteže), K , za acetatnu kiselinu.

Rješenje:



odnosno:



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K$$

$c(\text{vrsta koje nastaju disocijacijom - ioni...}) = c(\text{supstancije - spoja}) \times \alpha$

Iz jednadžbe disocijacije HAc sledi da je :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] = 0,1 \text{ mol/L} \times 0,0134 = 0,00134 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HAc}] = 0,1 \text{ mol/L} - 0,00134 \text{ mol/L} = 0,09866 \text{ mol/L}$$

Uvrštavanjem u izraz za konstantu ravnoteže sledi:

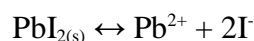
$$K(\text{HAc}) = 0,00134 \times 0,00134 / 0,09866$$

$$K(\text{HAc}) = 1,82 \times 10^{-5}$$

Zadatak 4. Nađite masu PbI_2 (izraziti u miligramima) koja će se otopiti u volumenu vode od 150 ml na određenoj temperaturi na kojoj konstanta produkta topljivosti $K(\text{PbI}_2) = 2,4 \times 10^{-8}$.

Rješenje:

Reakciju otapanja PbI_2 prikazujemo jednadžbom:



s odgovarajućom konstantom ravnoteže (konstanta produkta topljivosti):

$$K(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2$$

Iz reakcije otapanja PbI_2 može se zaključiti da će otapanjem x mola PbI_2 nastati:

x mola Pb^{2+} i

$2x$ mola I^-

odnosno da je (ako se u račun uzme 1 L otopine):

$$[\text{Pb}^{2+}] = x \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-] = 2x \text{ mol/L}$$

Uvrštavanjem u izraz za konstantu produkta topljivosti PbI_2 dobije se:

$$2,4 \times 10^{-8} = x \times (2x)^2$$

$$4x^3 = 2,4 \times 10^{-8}$$

$$x = (2,4 \times 10^{-8} / 4)^{1/3}$$

$$x = 1,82 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

tj. topljivost PbI_2 je $1,82 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, odnosno $1,82 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}$.

Množenjem ove topljivosti PbI_2 s odgovarajućom molnom masom $M(\text{PbI}_2)$:

$$1.) 1,82 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 461 \text{ g/mol} = 0,839 \text{ g/L}$$

ili

$$2.) 1,82 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL} \times 461 \text{ mg/mmol} = 0,839 \text{ mg/mL}$$

Dobili smo topljivost PbI_2 izraženu u g/L odnosno u mg/mL vode.

Slijedi da je topljivost PbI_2 u 100 mL vode:

$$1.) m(\text{PbI}_2) = \frac{0,839 \text{ g} \times 0,150 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 0,1258 \text{ g} = 125,8 \text{ mg}$$

$$2.) m(\text{PbI}_2) = \frac{0,839 \text{ mg} \times 0,150 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} = 125,8 \text{ mg}$$

Zadatak 5. Pomiješa se 1,5 L otopine natrijeva klorida $c_1(\text{NaCl}) = 0,2000 \text{ mol/L}$ sa 1,0 L otopine natrijeva klorida $c_2(\text{NaCl}) = 0,4000 \text{ mol/L}$. Izračunajte koncentraciju, $c(\text{NaCl})$, dobivene otopine NaCl.

Rješenje:

Količina (n) natrijeva klorida u prvoj i drugoj otopini je:

$$n_1 = c_1 \times V_1$$

$$n_1(\text{NaCl}) = 0,2000 \text{ mol/L} \times 1,5 \text{ L}$$

$$n_1(\text{NaCl}) = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_2 = c_2 \times V_2$$

$$n_2(\text{NaCl}) = 0,4000 \text{ mol/L} \times 1,0 \text{ L}$$

$$n_2(\text{NaCl}) = 0,4 \text{ mol}$$

Ukupna količina natrijeva klorida ($n(\text{NaCl})$) u dobivenoj otopini je:

$$n = n_1 + n_2$$

$$n(\text{NaCl}) = 0,3 \text{ mol} + 0,4 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaCl}) = 0,7 \text{ mol}$$

Ukupni volumen (V) nove otopine iznosi:

$$V = V_1 + V_2$$

$$V = 1,5 \text{ L} + 1,0 \text{ L}$$

$$V = 2,5 \text{ L}$$

Koncentracija NaCl ($c(\text{NaCl})$) u novonastaloj otopini (smjesa) je:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V}$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0,7 \text{ mol}}{2,5 \text{ l}}$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,28 \text{ mol/L}$$

Dobivena otopina je koncentracije $c(\text{NaCl}) = 0,28 \text{ mol/L}$.

Aktivitet, ionska jakost

Međuionske sile u otopini ovise o naboju vrste (iona) i njihovoj koncentraciji u otopini. Zbog toga je, kao mjera za ta djelovanja uveden pojam *ionska jakost otopine*. Ionska jakost otopine se definira sljedećim izrazom:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \times z_i^2$$

gdje je

c_i koncentracija (mol/L) nekog iona, a
 z_i je naboj tog iona

Općenito, aktivitet (aktivnost) supstancije (vrste) u otopini u određenom je odnosu s koncentracijom:

$$a_x = [x] f_x$$

gdje je f_x faktor koji se mijenja s ukupnim sastavom otopine i naziva se koeficijent aktiviteta vrste x . U ekstremno razrijeđenim otopinama vrijednost f_x približno je jednaka jedinici a aktivnost je brojčano jednaka koncentraciji.

Koeficijent aktiviteta, f_x , od iona x koji ima naboj z_x u otopini ionske jakosti μ dat je izrazom:

$$-\log f_x = \frac{Az_x^2(\mu)^{\frac{1}{2}}}{1 + Ba(\mu)^{\frac{1}{2}}}$$

gdje je $A = 0,51$ i $B = 3,3 \times 10^7$ kod 25 °C; a - označava parametar koji je mjera promjera hidratiziranog iona (za mnoge ione vrijednosti su u tablicama).

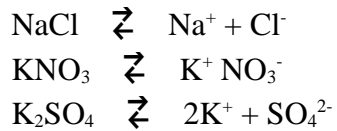
Pojednostavljeni oblik izraza za koeficijent aktiviteta glasi:

$$-\log f_x = 0,51z_x^2(\mu)^{\frac{1}{2}}$$

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte ionsku jakost otopine u kojoj su koncentracije $c(\text{NaCl}) = 0,100$ mol/L, $c(\text{KNO}_3) = 0,030$ mol/L i $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,050$ mol/L.

Rješenje:



Slijedi da je:

$$\begin{aligned} c(\text{Na}^+) &= 0,100 \text{ mol/L} \\ c(\text{Cl}^-) &= 0,100 \text{ mol/L} \\ c(\text{K}^+) &= 0,030 + 0,050 \times 2 = 0,130 \text{ mol/L} \\ c(\text{NO}_3^-) &= 0,030 \text{ mol/L} \\ c(\text{SO}_4^{2-}) &= 0,050 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

tako da je

$$\mu = \frac{1}{2} (c(\text{Na}^+) \times z(\text{Na}^+)^2 + c(\text{Cl}^-) \times z(\text{Cl}^-)^2 + c(\text{K}^+) \times z(\text{K}^+)^2 + c(\text{NO}_3^-) \times z(\text{NO}_3^-)^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \times z(\text{SO}_4^{2-})^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,100 \times 1^2 + 0,100 \times 1^2 + 0,130 \times 1^2 + 0,030 \times 1^2 + 0,050 \times 2^2)$$

$$\mu = 0,280$$

Zadatak 2. Izračunajte koeficijent aktiviteta Pb^{2+} u otopini u kojoj je:

- $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,005 \text{ mol/L}$
- $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ i $c(\text{KNO}_3) = 0,040 \text{ mol/L}$

Rješenje:

a) Ionska jakost otopine je

$$\mu = \frac{1}{2} (0,005 \times 2^2 + 0,010 \times 1)$$

$$\mu = 0,015$$

tako da je

$$-\log f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,51 \times 2^2 \times (0,015)^{1/2}$$

$$-\log f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,25$$

$$f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,56$$

b) Ionska jakost je

$$\mu = 0,015 + 1/2(0,040 \times 1^2 + 0,040 \times 1^2) = 0,015 + 1/2(0,080)$$

$$\mu = 0,055$$

tako da je

$$-\log f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,51 \times 2^2 \times (0,055)^{1/2}$$

$$-\log f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,48$$

$$f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,33$$

Pojam pH

Iz praktičnih razloga koncentraciju H^+ (H_3O^+ - hidronij) se izražava negativnim eksponentom potencije - kao negativni dekatski logaritam koncentracije H^+ a označava s pH:

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

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

Ispravnije i preciznije je izražavanje pH negativnim logaritmom vrijednosti aktiviteta:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Obično računamo s koncentracijama, ako se drugačije ne traži, jer su razlike male za razrijeđene otopine.

Analogno je:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Također se koriste i sljedeći izrazi za različite vrste, M, i konstante, K:

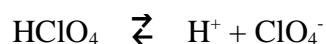
$$\text{pM} = -\log M$$

$$\text{pK} = -\log K$$

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte pH i pOH u otopini koncentracije $c(\text{HClO}_4) = 2,5 \times 10^{-2}$ mol/L, ako je $\text{pK}_w = 13,86$.

Rješenje:



Uz pretpostavku da je HClO_4 potpuno disocirala, slijedi:

ili

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ &= 10^{\log 2,5} \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ &= 10^{0,4} \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ &= 10^{-1,6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(2,5 \times 10^{-2}) \\ &= -(\log 2,5 + \log 10^{-2}) \\ &= -(0,40 - 2) \\ &= 1,60 \end{aligned}$$

Odnosno

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= 13,86 - 1,60 \\ \text{pOH} &= 12,26 \end{aligned}$$

Napomena: Otopine kiseline (baza) prema stupnju ionizacije kiseline (baze) se svrstavaju u jake ($K > 1 \times 10^{-2}$) i slabe ($K < 1 \times 10^{-2}$), što se na odgovarajući način koristi u računanjima. Treba imati na umu da stupanj ionizacije ovisi i o koncentraciji kiseline (baze), kao i da postoje granični slučajevi.

Jake kiseline (baze)

Uz pretpostavku da jake kiseline (baze) u razrijeđenim otopinama potpuno ioniziraju, uzimamo da je koncentracija vodikova iona (hidroksida) jednaka ukupnoj koncentraciji kiseline (baze).

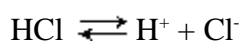
Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte vrijednost pH otopine:

- kloridne kiseline koncentracije 0,001 mol/L
- natrijeva hidroksida koncentracije 0,001 mol/L

Rješenje

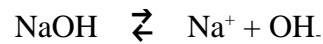
a)



$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= c(\text{HCl})_{\text{uk}} = 0,001 \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= -\log 1 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 3,0$$

b)



$$c(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH})_{\text{uk}} = 0,001 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log 1 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 3,0$$

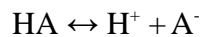
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{v}}$$

$$\text{pH} = 14,0 - 3,0$$

$$\text{pH} = 11,00$$

Slabe kiseline (baze)

Veličina do koje slaba kiselina (baza) odnosno slabo ionizirana kiselina (baza) disocira u vodi ovisi o njenoj konstanti disocijacije, K_k , (K_B) i ukupnoj koncentraciji:



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

odnosno

$$K_k = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Napomena: HA je kratica za neku neodređenu monoprotionsku kiselinu.

Zanemarivanjem (opravdanim!) količine H^+ koji potječu od ionizacije vode, zbog malog doprinosa ukupnoj koncentraciji H^+ , slijedi:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) = x$$

$$c(\text{HA}) = c(\text{HA})_{\text{uk}} - x$$

$$K_k = \frac{x^2}{(c(\text{HA})_{\text{uk}} - x)}$$

uvršćavanjem i izračunavanjem dobije se:

$$x = c(\text{H}^+) = \frac{-K_k + (K_k^2 + 4K_k \times c(\text{HA})_{\text{uk}})^{\frac{1}{2}}}{2}$$

Doseg disocijacije slabe kiseline ovisi o koncentraciji kiseline što se dobro vidi uvođenjem pojma koeficijent disocijacije (stupanj ionizacije), α , koji se definira kao odnos količine koja je disocirala, x , i ukupne količine kiseline $c(\text{HA})_{\text{uk}}$:

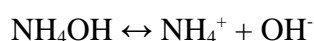
$$\alpha = \frac{x}{c(\text{HA})_{\text{uk}}}$$

$$K_k = \frac{c(\text{HA})_{\text{uk}} \times \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Izraz za K_k može biti pojednostavljen u slučaju kada je x manji od 5 % $c(\text{HA})_{\text{uk}}$ ili kada je α manji od 0,05. Za te slučajeve možemo napisati

$$K_k = \frac{x^2}{c(\text{HA})_{\text{uk}}} \text{ ili } K_k = c(\text{HA})_{\text{uk}} \times \alpha^2$$

Analogno se može primijeniti za slabu bazu, kao što je npr. amonijak:



odnosno



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

odnosno

$$K_B = \frac{c(\text{NH}_3) \times \alpha^2}{1 - \alpha}$$

pojednostavljeno i općenito

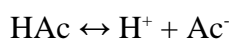
$$K_B = c_B \times \alpha^2$$

Primjer:

Zadatak 1. Kolika je koncentracija iona vodika u otopini octene kiseline čija je koncentracija 0,005 mol/L. Konstanta ionizacije $K_k = 1,90 \times 10^{-5}$

Rješenje:

Postupak 1)



$$K_k = \frac{x^2}{c(\text{HAc})}$$

$$x = (K_k \times c(\text{HAc}))^{1/2}$$

$$x = (1,90 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-3})^{1/2}$$

$$x = 3,08 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Ova približna vrijednost $[\text{H}^+]$ je veća od 5% $c(\text{HA})$ tj. $c(\text{H}^+) > 2,5 \times 10^{-4}$. Iz tog razloga treba se koristiti kvadratna jednadžba:

Postupak 2)

$$K_k = \frac{x^2}{c(\text{HAc}) - x}$$

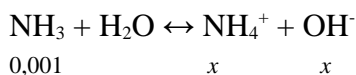
$$x^2 + 1,90 \times 10^{-5} \times x - 9,50 \times 10^{-8} = 0$$

$$x = 2,99 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Napomena: Kvadratna jednadžba za ovaj slučaj može imati samo jedan realan i pozitivan korijen (zašto?)

Zadatak 2. Kolike su vrijednosti $c(\text{OH}^-)$ i pH otopine amonijaka ako je ukupna koncentracija amonijaka u otopini $c(\text{NH}_3)_{\text{uk}} = 0,001 \text{ mol/L}$? Konstanta ionizacije $K_B = 1,86 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Rješenje:



$$K_B = \frac{x \times x}{0,001 - x}$$

K_B je vrlo mala pa je:

$$c(\text{NH}_4^+) \ll c(\text{NH}_3)_{\text{uk}}$$

$$x \ll 0,001$$

$$\frac{x \times x}{0,001} = 1,86 \times 10^{-5}$$

$$x = 1,364 \times 10^{-4}$$

$$x = c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) = 1,36 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 3,86$$

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

$$\text{pH} = 10,14$$

Poliprotone kiseline

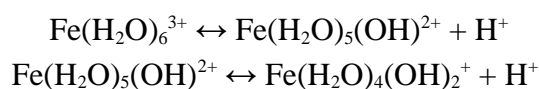
Molekule poliprotone kiseline ionizacijom mogu osloboditi više od jednog hidronija (vodikova iona, protona). Uobičajena kratica za ove kiseline je H_2A ; H_3A ...

Najpoznatije poliprotone kiseline su H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2S , H_3PO_4 . Ove kiseline disociraju postupno - korak po korak, npr.:



Često se odnos K_1 i K_2 (prve i druge konstante disocijacije) nalazi između 10^4 i 10^5 . Iz tog razloga koncentracije hidronija u otopinama diprotone i višeprotone kiseline općenito računamo na temelju prvog stupnja ionizacije. Naime, koncentracija H^+ koja potječe iz druge (treće, itd.) ionizacije često je mala pa se može zanemariti.

Slično, mnogi hidratizirani kationi metala mogu se vladati kao poliprotone kiseline u reakcijama koje se pripisuju hidrolizi metalnih iona, kao npr.:



Primjer:

Zadatak 1. Kolika je koncentracija iona vodika u otopini H_2S u čistoj vodi, ako je $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ mol/L}$? Vrijednosti konstanta ionizacije su: $K_1 = 1,0 \times 10^{-7}$ i $K_2 = 1,3 \times 10^{-13}$.

Rješenje:



pretpostavka 1)

$$[H^+] = [HS^-]$$

Ovo pojednostavljeno vodi do izračunavanja na isti način kao za monoprotosku kiselinu:

$$K_1 = 1,0 \times 10^{-7} = \frac{[H^+]^2}{0,05 - [H^+]}$$

pretpostavka 2)

Ako je

$$[H^+] < 5 \% \text{ od } c(H_2S) \text{ tj. ako je } [H^+] < 2,5 \times 10^{-3}$$

tada je

$$[H^+] = (1,0 \times 10^{-7} \times 0,05)^{1/2} = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Provjera:

Budući je $[H^+] = [HS^-]$, koncentracija sulfid iona data je izrazom:

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \times [HS^-]}{[H^+]} = K_2 = 1,3 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Uz svaki sulfidni ion, nastao drugim disocijacijskim stupnjem također nastaje i hidronij. Zato je ukupna koncentracija H^+ :

$$[H^+] = 7,1 \times 10^{-5} + 1,3 \times 10^{-13}$$

Budući je vrijednost $1,3 \times 10^{-13}$ za ovaj slučaj beznačajna, možemo uzeti da je koncentracija H^+ u otopini $7,1 \times 10^{-5}$. Dakle, **pretpostavka 1) je opravdana i prihvatljiva.**

Primjer:

Zadatak 1. Kolika je vrijednost $c(H^+)$ otopine oksalne kiseline ako je koncentracija $c(H_2C_2O_4)_{uk} = 0,005 \text{ mol/L}$. $K_1 = 6,5 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6,1 \times 10^{-5}$.

Rješenje:





Budući je koncentracija kiseline mala, a vrijednost prve konstante ionizacije relativno velika ($K_1 > 1 \times 10^{-2}$), bez veće pogreške može se smatrati da se oksalna kiselina u prvom stupnju ionizacije ponaša kao jaka kiselina, pa je:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{uk}}$$

$$c(\text{H}^+) = 0,005 \text{ mol/L}$$

Ako bi računali tretirajući $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kao slabu kiselinu dobili bi:

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,005 - x}$$

$$x^2 + 6,5 \times 10^{-2} \times x - 3,25 \times 10^{-4} = 0$$

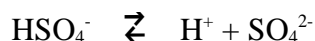
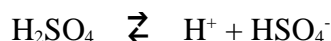
$$x = 4,65 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{H}^+) = 4,65 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Zadatak 2. Izračunajte koncentraciju vodikovih iona u otopini H_2SO_4 koncentracije $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. K_2 za H_2SO_4 je $2,0 \times 10^{-2}$.

Rješenje:

Ako se u ovom slučaju postupi kao s dvoprotonskom kiselinom, tada je:



$$[\text{H}^+]_{\text{uk}} = [\text{H}^+]_1 + K_2$$

Budući je prvi stupanj disocijacije potpun, slijedi da je:

$$[\text{H}^+]_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{tako da možemo napisati } [\text{H}^+]_{\text{uk}} &= 1,0 \times 10^{-2} + 2,0 \times 10^{-2} \\ &= 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Rezultat je neprihvatljiv, apsurdan, jer maksimalna koncentracija H^+ , uz potpunu prvu i drugu ionizaciju može biti maksimalno $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Uz to, budući HSO_4^- ioni nisu potpuno disocirali u SO_4^{2-} ione, ukupna koncentracija vodikovih iona je sigurno manja od $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Zaključujemo da se aproksimativni izraz za izračunavanje koncentracije H^+ ne može primijeniti u ovom slučaju. Izračunavanje treba napraviti bez zanemarivanja vrijednosti na sljedeći način:

$$\begin{aligned}
[\text{H}^+]_{\text{uk}} &= [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 \\
[\text{H}^+]_1 &= 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\
K_2 &= 2,0 \times 10^{-2} = \frac{(1,0 \times 10^{-2} + [\text{H}^+]_2) \times [\text{H}^+]_2}{1,0 \times 10^{-2} - [\text{H}^+]_2} \\
[\text{H}^+]_2^2 + 3,0 \times 10^{-2} [\text{H}^+]_2 - 2,0 \times 10^{-4} &= 0 \\
[\text{H}^+]_2 &= 0,57 \times 10^{-2} \text{ mol/L}
\end{aligned}$$

tako da ukupna koncentracija vodikovih iona u otopini iznosi:

$$\begin{aligned}
[\text{H}^+]_{\text{uk}} &= 1,0 \times 10^{-2} + 0,57 \times 10^{-2} \\
[\text{H}^+]_{\text{uk}} &\approx 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}
\end{aligned}$$

Zadatak 3. Kolika je vrijednost $c(\text{H}^+)$ otopine fosfatne kiseline ako je koncentracija $c(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{uk}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Uzastopne (sukcesivne) konstante disocijacije fosfatne kiseline su: $K_1 = 7,4 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6,9 \times 10^{-8}$, $K_3 = 5,1 \times 10^{-13}$.

Rješenje:

a)



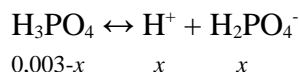
Uzimajući da je samo prvi stupanj disocijacije značajan, sustav se može obraditi kao monoprotionska kiselina:

$$\begin{aligned}
[\text{H}^+]_{\text{približno}} &= (K_1 \times c_k)^{1/2} = (7,4 \times 10^{-3} \times 3,0 \times 10^{-3})^{1/2} \\
[\text{H}^+]_{\text{približno}} &= 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}
\end{aligned}$$

Koncentraciji vodikovih iona doprinosi drugi stupanj disocijacije što je približno jednako brojčanoj vrijednosti K_2 koja je mnogo manja od 5 % od $[\text{H}^+]_{\text{približno}}$. Tako se može zanemariti H^+ ione koji potječu iz drugog disocijacijskog stupnja i naravno iz trećeg također.

Vrijednost $[\text{H}^+]_{\text{približno}}$ će biti dovoljno točna ako je točna pretpostavka da je $[\text{H}^+] < 5 \%$ od c_k . Prethodna pretpostavka ne vrijedi budući 5 % od c_k je $1,5 \times 10^{-4}$ i $[\text{H}^+]_{\text{približno}}$ je nešto veća od ove vrijednosti. Iz tog razloga potrebno je primijeniti sljedeće izračunavanje za $[\text{H}^+]$:

b)



$$7,4 \times 10^{-3} = x^2 / (0,003 - x)$$

$$x = 2,3 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{H}^+) = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Polihidroksidne baze

Analogno poliprotionskim kiselinama vrše se izračunavanja i za polihidroksidne baze (primjer: sulfidi, karbonatni ioni, etilendiamin - $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$).

Za otopinu dihidroksidne baze možemo napisati sljedeću jednadžbu:



Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte koncentraciju OH^- otopine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ako je koncentracija $c(\text{Ba}(\text{OH})_2)_{\text{uk}} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Vrijednost druge konstante ionizacije $K_2 = 2,3 \times 10^{-1}$.

Rješenje:



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ je jaka baza, a kako je otopina vrlo razrijeđena (mala koncentracija) možemo opravdano pretpostaviti da su oba stupnja ionizacije potpuna, pa je

$$c(\text{OH}^-) = 2 \times c(\text{Ba}(\text{OH})_2)_{\text{uk}}$$

$$c(\text{OH}^-) = 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Zadatak 2. Izračunajte koncentraciju hidroksida u otopini 0,100 mol/L Na₂S. Uzmimo da je uz date uvjete $K_w = 1,6 \times 10^{-14}$, $K_1 = 1,6 \times 10^{-7}$ i $K_2 = 4,0 \times 10^{-13}$ (K_1 i K_2 su konstante disocijacije H₂S).

Rješenje:

Uspostavlja se sljedeća ravnoteža:



$$K_{B1} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1,6 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-13}} = 4 \times 10^{-2}$$

$$K_{B2} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1,6 \times 10^{-14}}{1,6 \times 10^{-7}} = 1,0 \times 10^{-7}$$

Zbog toga što je konstanta K_{B2} vrlo mala u usporedbi sa K_{B1} , koncentracija hidronija bit će kontrolirana konstantom K_{B1} :

$$0,04 = \frac{x^2}{0,100 - x}$$

$$x^2 + 0,04 \times x - 0,04 \times 0,100 = 0$$

$$x = 0,05$$

$$[OH^-] = 0,05 \text{ mol/L}$$

Sastav otopina poliprotičnih kiselina u ovisnosti o pH

Sa znakom α označit ćemo dio (pr. disocirani oblik) od ukupne koncentracije (c_T) neke vrste. Tako za poliprotičnu kiselinu (H_nA) početne koncentracije c_T , koncentracijski dio H_nA (kao ne disocirani dio) označit ćemo s α_0 , a definira se kao:

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{c_T}$$

Za vrste H_{n-1}A⁻, H_{n-2}A²⁻, ..., Aⁿ⁻ α se definira

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{c_T}$$

$$\dots$$

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{c_T}$$

Za uzastopne disocijacijske ravnoteže vrijedi:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]}$$

Uvođenjem vrijednosti α dobije se:

$$K_1 = \frac{[H^+] \times c_T \times \alpha_1}{c_T \times \alpha_0} = \frac{[H^+] \times \alpha_1}{\alpha_0}$$

itd.

Opisujući sve jednadžbe - ravnoteže terminima $[H^+]$ i K vrijednostima:

$$K_1 = \frac{[H^+] \times \alpha_1}{\alpha_0} \quad \text{odnosno} \quad \alpha_1 = \frac{K_1 \times \alpha_0}{[H^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \times \alpha_2}{\alpha_1} = \frac{[H^+]^2 \times \alpha_2}{K_1 \times \alpha_0} \quad \text{odnosno} \quad \alpha_2 = \frac{K_1 \times K_2 \times \alpha_0}{[H^+]^2}$$

ili općenito:

$$K_n = \frac{[H^+] \times \alpha_n}{\alpha_{n-1}} = \frac{[H^+]^n \times \alpha_n}{K_1 \times K_2 \times \dots \times K_{n-1} \times \alpha_0} \quad \text{odnosno} \quad \alpha_n = \frac{K_1 \times K_2 \times \dots \times K_{n-1} \times \alpha_0}{[H^+]^n}$$

Ukupna koncentracija (c_T) je dana izrazom:

$$c_T = [H_nA] + [H_{n-1}A] + \dots + [A^{n-}]$$

odnosno

$$1 = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0} + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} + \dots + \frac{\alpha_n}{\alpha_0}$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n}{[H^+]^n}$$

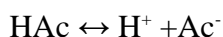
Iz ovog općeg izraza za α_n , moguće je izračunati sve α vrijednosti.

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte koncentraciju acetat -iona i ne disocirane kiseline u $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L otopini acetatne kiseline $c_T(\text{HAc}) = 5 \times 10^{-3}$ mol/L, u kojoj je koncentracija hidronija $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L. K_k za acetatnu kiselinu je $1,9 \times 10^{-5}$.

Rješenje:

1)



$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}^+] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HAc}] = 5,0 \times 10^{-3} - 3,0 \times 10^{-4} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2)

Ako primijenimo gornje metode izračunavanja koncentracije dijelova acetatne kiseline HAc i Ac^- se definiraju s α_0 odnosno α_1 :

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HAc}]}{c_T} \quad \text{i} \quad \alpha_1 = \frac{[\text{Ac}^-]}{c_T}$$

Primjenom ostalih izraza dobije se:

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{1 + K_1}{[H^+]} = \frac{1 + 1,9 \times 10^{-5}}{3,0 \times 10^{-4}} = 1,06$$

Tako da je $\alpha_0 = 0,94$ a $\alpha_1 = 1 - \alpha_0 = 0,06$

Slijedi da je

$$[\text{HAc}] = c_T \times \alpha_0 = 5,0 \times 10^{-3} \times 0,94 = 4,70 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

i

$$[\text{Ac}^-] = c_T \times \alpha_1 = 5,0 \times 10^{-3} \times 0,06 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3)

$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{Ac}^-] = x$$

$$[\text{HAc}] = c_T - x$$

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{3 \times 10^{-4} \times x}{5 \times 10^{-3} - x}$$

$$9,5 \times 10^{-8} = 3 \times 10^{-4} \times x + 1,9 \times 10^{-5} \times x$$

$$x = 0,3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HAc}] = 5 \times 10^{-3} - 0,3 \times 10^{-3} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Zadatak 2. Uz pretpostavku da je u prethodnom primjeru u otopini $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ acetatne kiseline pH porastao dodatkom baze, koncentracije ne disocirane acetatne kiseline (HAc) i acetat iona (Ac^-) mogu se lako izračunati.

Tako ako je $\text{pH} = 5,0$:

$$1) \quad \frac{1}{\alpha_0} = \frac{1 + 1,9 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-5}} = 2,9$$

$$\alpha_0 = 0,35 \text{ i } \alpha_1 = 0,65$$

odnosno

$$[\text{HAc}] = 5,0 \times 10^{-3} \times 0,35 = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ac}^-] = 5,0 \times 10^{-3} \times 0,65 = 3,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$2) \quad 1,9 \times 10^{-5} = \frac{1 \times 10^{-5} \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{1 \times 10^{-5} \times x}{c_T - x}$$

$$1,9 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-3} - 1,9 \times 10^{-5} \times x = 1 \times 10^{-5} \times x$$

$$x = 3,275 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ac}^-] = 3,275 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HAc}] = (5 \times 10^{-3} - 3,275 \times 10^{-3}) = 1,725 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

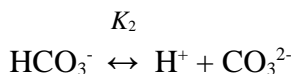
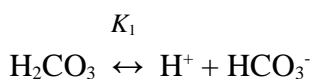
Konjugirani par kiselina - baza

Primjer:

Zadatak 1. Koji je pH otopine koja sadrži 0,100 mol/L NaHCO_3 i 0,05 mol/L Na_2CO_3 ? $\text{pK}_1 = 6,21$, $\text{pK}_2 = 10,05$, $\text{pK}_w = 13,86$

Rješenje:

Jednadžbe za postupnu disocijaciju karbonatne (ugljične kiseline) su



Budući su glavni sastojci smjese HCO_3^- i CO_3^{2-} dominantna jednadžba je drugi disocijacijski korak:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+] \times c_B}{c_k}$$

odnosno

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{0,05}{0,10} = 10,05 - 0,30 = 9,75$$

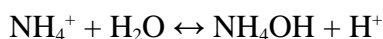
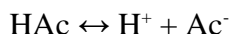
Vidljivo je da su $[\text{OH}^-]$ i $[\text{H}^+]$ manje od 5 % c_k odnosno c_B , što potvrđuje opravdanost korištenja pojednostavljenog izračunavanja.

Puferi; soli

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte koncentraciju hidronija u smjesi koja sadrži 0,100 mol/L acetatne kiseline i 0,100 mol/L amonijeva klorida. $pK_k(\text{HAc}) = 4,52$; $pK_k(\text{NH}_4^+) = 9,24$

Rješenje:



Možemo prepoznati da je acetatna kiselina mnogo jača kiselina od NH_4^+ i da će znatno više doprinijeti $[\text{H}^+]$ u otopini.

Kao prva aproksimacija može se napisati:

$$[\text{H}^+] = (0,1 \times 10^{-4,52})^{\frac{1}{2}} = 10^{-2,76}$$

S obzirom da $[\text{NH}_4^+]$ može dati samo $(10^{-9,24} \times 0,1)^{\frac{1}{2}} = 10^{-5,12}$ mol/L hidronija, ovaj doprinos nije značajan.

Dakle, koncentracija hidronija u otopini je $[\text{H}^+] = 10^{-2,76} = 1,7 \times 10^{-3}$ mol/L.

Zadatak 2. Izračunajte koncentraciju hidronija u smjesi koja sadrži 0,01 mol/L slabe kiseline HA ($pK_k = 5,0$) i 0,005 mol/L slabe baze B, ($pK_B = 9,0$).

Rješenje:

Budući je HA u višku otopina će biti kiselina. Za izračunavanje može se koristiti izraz:

$$[\text{H}^+]^2 \times K_B + [\text{H}^+] \{K_B(c_B + K_k) + K_w\} - \{K_k \times K_B (c_k - c_B) - K_w (K_k - K_B)\} = 0$$

Uvrštavanjem odgovarajućih vrijednosti dobiva se:

$$10^{-9} [\text{H}^+]^2 + 5 \times 10^{-12} [\text{H}^+] - 5 \times 10^{-17} = 0$$
$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Zadatak 3. Izračunajte koncentraciju hidronija u otopini 0,01 mol/L amonijeva acetata. $pK(NH_4^+) = 9,24$; $pK(HAc) = 4,65$.

Rješenje:

Kako amonijev acetat predstavlja smjesu koja sadrži ekvivalentne količine kiseline i baze, za približno izračunavanje može se koristiti sljedeći izraz:

$$\begin{aligned} [H^+] &= (K(NH_4^+) \times K(HAc))^{\frac{1}{2}} \\ &= (10^{-9,24} \times 10^{-4,65})^{\frac{1}{2}} \\ pH &= 6,95 \end{aligned}$$

Ako koncentraciji H^+ doprinose obje kiseline u smjesi, tada je potrebno koristiti izračun koji to uzima u obzir.

Uzmimo da otopina sadrži smjesu kiseline HA_1 i HA_2 koncentracija c_1 i c_2 . Konstante ravnoteže su date izrazima:

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{HA_1} \qquad K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{HA_2}$$

Uzimajući u obzir izjednačenost naboja u otopini i bilancu masa može se napisati:

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

$$c_1 = [A_1^-] + [HA_1]$$

$$c_2 = [A_2^-] + [HA_2]$$

Kombinacijom izraza dobije se:

$$[A_1^-] = \frac{K_1 \times c_1}{[H^+] + K_1} \qquad [A_2^-] = \frac{K_2 \times c_2}{[H^+] + K_2}$$

uvrštanjem ovih vrijednosti slijedi:

$$[H^+] = \frac{K_1 \times c_1}{[H^+] + K_1} + \frac{K_2 \times c_2}{[H^+] + K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$[H^+]$ je obično puno veća od K_1 i K_2 tako da se ovaj izraz može napisati u pojednostavljenom obliku:

$$[H^+] = \frac{K_1 \times c_1}{[H^+]} + \frac{K_2 \times c_2}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

odnosno

$$[H^+]^2 = (K_1 \times c_1 + K_2 \times c_2 + K_w)$$

Puferi - smjese slabe kiseline (baze) i njene soli

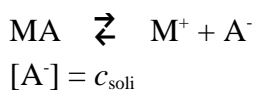
Za ravnotežu slabe kiseline :



vrijedi:

$$[HA] = c(AH)_{uk} = c_{kis.}$$

odnosno



slijedi da je:
$$[H^+] = \frac{K_k \times c(HA)_{uk}}{c_{soli}} = \frac{K_k \times c_{kis.}}{c_{soli}}$$

Za lužine imamo analogan izraz:
$$[OH^-] = \frac{K_B \times c_{baze}}{c_{soli}}$$

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte koncentraciju hidronija u otopini octene kiseline koncentracije 0,100 mol/L koja sadrži 2,50 g NaAc u 500 mL?

Rješenje:



$$M(NaAc) = 84,03 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NaAc}) = \frac{2,50\text{g}}{84,03\text{g/mol}} = 0,02975\text{mol}$$

$$c(\text{NaAc}) = c(\text{Ac}^-) = 0,02975\text{ mol} / 0,500\text{ L} = 0,0595\text{ mol/L}$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = K_k$$

Ako označimo:

$x = c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-)$ = koncentracija acetata koja potječe od ionizacije octene kiseline tada je ukupna koncentracija acetata jednaka

$$(x + 0,0595)\text{ mol/L}$$

a koncentracija neionizirane octene kiseline:

$$(0,100 - x)\text{ mol/L}$$

uvrštavanjem u jednadžbu se dobije:

$$\frac{x(x + 0,0595)}{0,100 - x} = 1,86 \times 10^{-5}$$

Kako je $0,0595 \gg x$ i $0,100 \gg x$ slijedi da možemo napisati

$$\frac{x \times 0,0595}{0,100} = 1,86 \times 10^{-5}$$

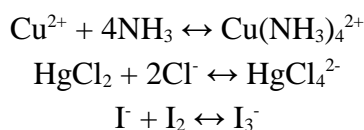
$$x = c(\text{H}^+) = 3,126 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4,51$$

KOMPLEKSI

Osim jednostavnih iona postoje i tzv. kompleksni ioni. To su obično skupine jednostavnih iona koje se u vodenoj otopini ponašaju kao jedna cjelina, imaju svoja kemijska svojstva, odnosno reakcije različite od reakcija pojedinih iona koji ulaze u njihov sastav.

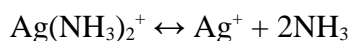
Dakle, kompleksnim ionima nazivamo ione koji su sastavljeni iz više od jednog atoma, a pokazuju slabu tendenciju da ioniziraju na jednostavne ione ili neutralne molekule. Nastajanje kompleksnih iona može se prikazati sljedećim jednadžbama:



Uočeno je proučavajući strukturu kompleksnih iona da kationi stvaraju komplekse s određenim brojem iona ili molekula, koji se vežu na centralni atom. Taj broj je tzv. koordinacijski broj tog iona (centralnog iona).

Stabilnost kompleksnih iona ovisi o tendenciji da ioniziraju a primjenom zakona o djelovanju masa na ionizaciju kompleksnih iona dobije se izraz za konstantu ionizacije kompleksa – naziva se konstantnom nestabilnosti.

Primjer:



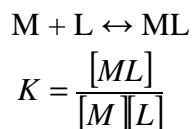
$$K_{\text{nest}} = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Stabilnost veća – brojevana vrijednost K_{nest} je manja.

Suprotna je konstanta stabilnosti ili nastajanja:

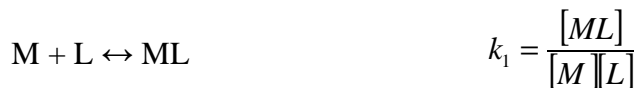
$$K_{\text{stab}} = \frac{1}{K_{\text{nest}}}$$

Zbog praktičnosti izostavljajući naboje iona stvaranje kompleksa možemo prikazati sljedećom jednadžbom:



gdje je M ion metala, a L je ligand.

Ako se više od jednog liganda uzastopno veže s ionom metala odgovarajuće reakcije ravnotežne konstante nastajanja mogu se izraziti:

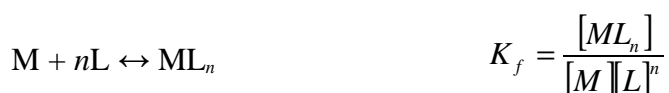


...



Tako postoje sukcesivne konstante i ukupne konstante za kompleksnu kemijsku reakciju.

Za ukupnu reakciju stvaranja kompleksa i ukupnu konstantu stabilnosti kompleksa može se napisati:



Vidljivo je da je $K_f = k_1 \times k_2 \times \dots \times k_n$.

Razmatranje metal - kompleks izraza je na isti način kao i kod poliprotoskih kiselina. U tu svrhu definiraju se frakcije β_0 do β_n kao odnos koncentracija metal specije (vrste) i metala, c_M :

$$\beta_0 = \frac{[M]}{c_M}$$

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{c_M}$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{c_M}$$

...

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

i $\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = 1$

Povezujući izraze za konstante ravnoteže i izraze za β vrijednosti dobije se:

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + k_1[L] + k_1 \times k_2 \times [L]^2 + \dots K_f [L]^n}$$

$$\beta_1 = \frac{k_1[L]}{1 + k_1[L] + k_1 \times k_2 \times [L]^2 + \dots K_f [L]^n}$$

odnosno

$$\beta_n = \frac{K_f [L]^n}{1 + k_1[L] + k_1 \times k_2 \times [L]^2 + \dots K_f [L]^n}$$

Ovi izrazi su vrlo korisni za izračunavanje različitih vrsta prisutnih u otopini pod uvjetom da je poznata ravnotežna koncentracija liganda.

Kompleksne reakcije i ravnoteže su od posebne važnosti u kvantitativnoj i kvalitativnoj analizi: izračunavanje koncentracija iona nakon kompleksnih reakcija, potrebnih količina reagensa za vezivanje u stabilne komplekse, za otapanje – radi razdvajanja, za izračunavanje konstante stabilnosti itd.

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte koncentracije svih vrsta Cu^{2+} - NH_3 smjese u kojoj ravnotežna koncentracija NH_3 je 1×10^{-3} mol/L, a ukupna koncentracija bakra 1×10^{-2} . Sukcesivne konstante stabilnosti za bakar - amino komplekse su: $\log K_1 = 4,31$; $\log K_2 = 3,67$; $\log K_3 = 3,04$ i $\log K_4 = 2,30$.

Rješenje:

Uvrštavanjem odgovarajućih vrijednosti u izraz za sukcesivne konstante općeg oblika:

$$\beta_n = \frac{K_f [L]^n}{1 + k_1[L] + k_1 \times k_2 \times [L]^2 + \dots K_f [L]^n} \quad (K_f = K_1 \times K_2 \dots K_n)$$

$$\beta_2 = \frac{10^{4,31} \times 10^{3,67} \times (10^{-3})^2}{1 + 10^{4,31} \times 10^{-3} + 10^{7,98} \times 10^{-6} + 10^{11,02} \times 10^{-9} + 10^{13,32} \times 10^{-12}}$$

$$\beta_2 = 0,39$$

slijedi da je:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \beta_2 \times c_M = 0,39 \times 0,01 = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Izračunavanjem ostalih traženih vrijednosti dobije se:

$$\beta_0 = 4,1 \times 10^{-3}, \beta_1 = 8,4 \times 10^{-2}, \beta_3 = 0,43 \text{ i } \beta_4 = 8,6 \times 10^{-2}$$

odnosno

$$[\text{Cu}^{2+}] = 4,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 8,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L},$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 8,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(dijagram)

Zadatak 2. U otopini $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ koncentracije $c([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 0,010 \text{ mol/L}$, koncentracija Cd^{2+} je $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Izračunajte konstantu nestabilnosti kompleksa.

Rješenje:



iz reakcije slijedi da je:

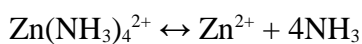
$$[\text{CN}^-] = 4 \times [\text{Cd}^{2+}] = 4 \times (5,6 \times 10^{-5})$$

$$K_{\text{nest}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \times [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 5,6 \times 10^{-5} \times (4 \times 5,6 \times 10^{-5})^4 / 1 \times 10^{-2}$$

$$K_{\text{nest.}} = 1,4 \times 10^{-17}$$

Zadatak 3. Izračunati koncentraciju Zn^{2+} i NH_3 u otopini $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ koncentracije $c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 0,100 \text{ mol/L}$. $K_{\text{nest.}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2,6 \times 10^{-10}$.

Rješenje:



$$K_{\text{nest}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,6 \times 10^{-10}$$

Ako označimo $[\text{Zn}^{2+}] = x$ slijedi $[\text{NH}_3] = 4x$ i $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,100 - x$

Kako je konstanta nestabilnosti mala slijedi da je kompleksni ion slabo ionizirao pa zaključujemo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 0,100 \text{ mol/L}$.

$$2,6 \times 10^{-10} = \frac{x \times (4x)^4}{1 \times 10^{-1}}$$

$$x = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{Zn}^{2+}]$$

$$4x = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = [\text{NH}_3]$$

Zadatak 4. Otopina volumena 1 L sadrži 0,02 mol Cd^{2+} , 0,050 mol Cu^+ i 0,400 mol KCN. Hoće li se u ovoj otopini, nakon dodatka 0,010 mol sulfida početi taložiti CdS i Cu_2S ?

Rješenje:



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 1,29 \times 10^{17}$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,020 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CN}^-] = 0,400 - 4 \times [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] - 4 \times [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$$

$$[\text{CN}^-] = 0,12 \text{ mol/L}$$

$$\beta_4 = 1,29 \times 10^{17} \text{ (v. tablice)}$$

Uvrštavanjem ovih vrijednosti dobije se:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{(0,12)^4 \times 1,29 \times 10^{17}} = 7,49 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

Umnožak koncentracija Cd^{2+} i S^{2-} u otopini je:

$$7,49 \times 10^{-16} \times 1 \times 10^{-3} = 7,49 \times 10^{-19}$$

Za produkt topljivosti vrijedi (v. tablice):

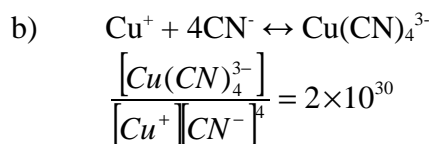
$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{pt}} = 7,1 \times 10^{-27}$$

slijedi

$$7,49 \times 10^{-19} > 7,1 \times 10^{-27}$$

tj. umnožak koncentracija Cd^{2+} i S^{2-} je veći od $K_{pt}(CdS)$ a što u otopini nije moguće, pa će se višak iona Cd^{2+} i S^{2-} taložiti stvarajući CdS.

CdS se taloži!



$$[Cu(CN)_4^{3-}] = 0,050 \text{ mol/L}$$

$$[CN^-] = 0,120 \text{ mol/L}$$

$$[Cu^+] = \frac{5 \times 10^{-2}}{(0,12)^4 \times 2 \times 10^{30}}$$

$$[Cu^+] = 1,21 \times 10^{-28} \text{ mol/L}$$

$$[Cu^+]^2 \times [S^{2-}] = 1 \times 10^{-49}$$

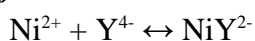
$$(1,21 \times 10^{-28})^2 \times 1 \times 10^{-3} = 1,46 \times 10^{-59}$$

$$1,46 \times 10^{-59} \ll 1 \times 10^{-49}$$

Cu_2S se ne taloži!

Zadatak 5. Izračunajte koncentraciju Ni^{2+} u otopini u kojoj je ukupna ne kompleksirana koncentracija EDTA, $c(H_4Y) = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i ukupna koncentracija Ni^{2+} , $c(Ni^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ kod $pH = 6,0$. $\log K_f$ za Ni^{2+} -EDTA kompleks, NiY^{2-} , je 18,62.

Rješenje:



$$K_f = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]}$$

Za Y^{4-} se može napisati:

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \times c(H_4Y)$$

i uvrštenjem u izraz za konstantu stabilnosti može se napisati izraz za uvjetnu konstantu formiranja kompleksa (K_f'):

$$K_f' = K_f \times \alpha_4 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] \times c(H_4Y)}$$

Uravnoteženjem masa za nikal (bilanca mase), možemo napisati:

$$1 \times 10^{-4} = [Ni^{2+}] + [NiY^{2-}]$$

Što pojednostavljenjem daje:

$$1 \times 10^{-4} = [NiY^{2-}]$$

Budući da je u ovom primjeru K_f' velik i nadalje imamo razumno velik višak liganda.

U ovom slučaju za procjenu α_4 koristi se dijagram pH - α_4 , pa slijedi:

$$K_f' = 10^{18,62} \times 10^{-4,66} = 10^{13,96}$$

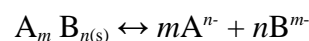
Tako da je

$$\begin{aligned} [Ni^{2+}] &= \frac{[NiY^{2-}]}{K_f' \times c(H_4Y)} \\ &= \frac{1 \times 10^{-4}}{10^{13,96} \times 10^{-2}} = \end{aligned}$$

$$[Ni^{2+}] = 10^{-15,96}$$

RAVNOTEŽE TALOGA

Heterogena ravnoteža koja se uspostavlja između čvrste faze - slabo topljivog elektrolita i njegove zasićene otopine - njegovih iona u otopini dana je općom jednačjom



s odgovarajućom konstantom (K , K_s , K_{sp} , K_{pt} ...)

$$K_{sp} = [A^{n-}]^m [B^{m-}]^n$$

koja se naziva *konstanta (koncentracijska) produkta topljivosti* ili samo produkt topljivosti.

Ako se topljivost slabo topljivog spoja označi sa S (mol/L), možemo napisati:

$$K_{sp} = (mS)^m (nS)^n \\ = m^m \times n^n \times S^{m+n}$$

Ionski produkt $< K_{pt}$:
(umnožak koncentracija iona) nezasićene otopine
talog se ne stvara,
prisutni talog se otapa

Ionski produkt $> K_{pt}$: otopina prezasićena
talog se stvara
prisutni talog se ne otapa

Ionski produkt $= K_{pt}$: otopina je zasićena
talog se ne stvara
niti se prisutni talog otapa

Primjer:

Zadatak 1. Topljivost Ag_2CrO_4 u vodi je 1×10^{-4} mol/L.

a) Izračunajte konstantu produkta topljivosti.

b) Iz otopine $AgNO_3$ koncentracije $c(AgNO_3) = 0,01$ mol/L taloži se Ag_2CrO_4 dodatkom CrO_4^{2-} . Koja je koncentracija CrO_4^{2-} kada se Ag^+ kvantitativno istaloži (u otopini preostaje 0,1 % Ag^+).

Rješenje:



$$K_{pt} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

Topljivost (S) je:

$$S = \frac{1}{2} [Ag^+] = [CrO_4^{2-}]$$

$$K_{pt} = (2S)^2 \times S = 4S^3$$

$$K_{pt} = 4 \times (1 \times 10^{-4})^3$$

$$K_{pt} = 4 \times 10^{-12}$$

b) 0,1 % od 0,01 mol/L je:

$$0,1 \times 0,01 / 100 = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

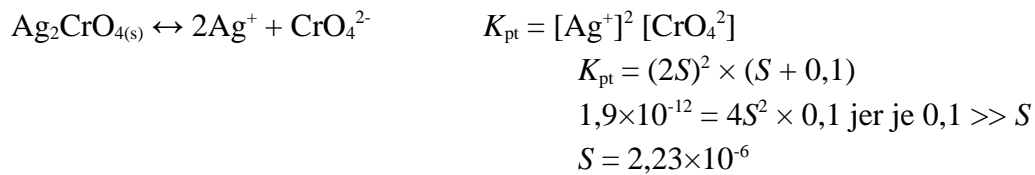
$$K_{pt} = (10^{-5})^2 \times [CrO_4^{2-}]$$

$$4 \times 10^{-12} = 10^{-10} \times [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Zadatak 2. Izračunajte topljivost Ag_2CrO_4 u otopini K_2CrO_4 koncentracije $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$. $K_{\text{pt}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,9 \times 10^{-12}$

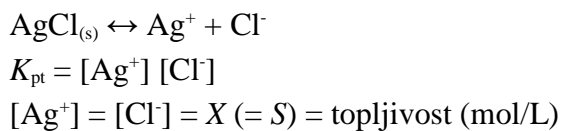
Rješenje:



Zadatak 3. Izračunajte topljivost AgCl u otopini:

- NaNO_3 koncentracije $0,01 \text{ mol/L}$
- AgNO_3 koncentracije $0,01 \text{ mol/L}$
- NaCl koncentracije $0,01 \text{ mol/L}$

Rješenje:

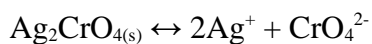


- $K_{\text{pt}} = S^2$
 $1,2 \times 10^{-10} = S^2$
 $S = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- $K_{\text{pt}} = S \times (S + 0,01) \quad S \ll 0,01$
 $1,2 \times 10^{-10} = S \times 0,01$
 $S = 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$
- $K_{\text{pt}} = (S + 0,01) \times S \quad S \ll 0,01$
 $1,2 \times 10^{-10} = 0,01 \times S$
 $S = 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

Zadatak 4. Izračunajte topljivost Ag_2CrO_4 u otopini:

- NaNO_3 koncentracije $0,01 \text{ mol/L}$
- AgNO_3 koncentracije $0,01 \text{ mol/L}$
- Na_2CrO_4 koncentracije $0,01 \text{ mol/L}$

Rješenje:



$$K_{\text{pt}} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$X = \text{topljičnost (S)} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$$

$$K_{\text{pt}} = 4X^2 \times X = 4X^3$$

a) $4,5 \times 10^{-12} = 4X^3$
 $X = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

b) $4,5 \times 10^{-12} = (0,01 + 2X)^2 \times X$ $2X \ll 0,01$
 $4,5 \times 10^{-12} = (0,01)^2 \times X$
 $X = 4,5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

c) $4,5 \times 10^{-12} = (2X)^2 \times (0,01 + X)$ $X \ll 0,01$
 $4,5 \times 10^{-12} = 4X^2 \times 0,01$
 $X = (1,12 \times 10^{-10})^{1/2}$
 $X = 1,06 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Zadatak 5.

a) Koja koncentracija CO_3^{2-} je potrebna za početak taloženja CaCO_3 iz otopine 0,01 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$? $\text{p}K_{\text{pt}}$ za CaCO_3 je 7,73.

b) Koja je koncentracija CO_3^{2-} kada se Ca^{2+} kvantitativno istaloži (tj. 0,1 % Ca^{2+} je ostalo u otopini)?

Rješenje:

a) Kada je otopina zasićena možemo napisati:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7,73}$$

Kako je $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ potreban za zasićenje je:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{10^{-7,73}}{0,01}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-5,73}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Dakle, svaki višak iznad ove koncentracije započeti će taloženje.

b) Nakon što se kvantitativno istaloži, maksimalna koncentracija (količina) Ca^{2+} može biti:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times 0,001 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

tako da je

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{10^{-7,73}}{1,0 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-2,73}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Zadatak 6. U otopini koja sadrži CrO_4^{2-} i Cl^- u molnom odnosu 1000 : 1, koja sol će se prva taložiti dodavanjem Ag^+ , ako je početna koncentracija:

a) $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

b) $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$\text{pK}_{\text{pt}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10,71$; $\text{pK}_{\text{pt}}(\text{AgCl}) = 9,52$

Rješenje:

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-10,71}$$

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9,52}$$

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10,71}}{(10^{-9,52})^2}$$

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]} = 10^{8,33} \quad \text{kod ovog odnosa nastupilo bi istovremeno taloženje oba taloga.}$$

a) Kako je

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

slijedi da je

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-4}}{1000} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

pa je njihov odnos:

$$\frac{[CrO_4^{2-}]}{[Cl^-]} = 10^{10}$$

Budući je ova vrijednost (10^{+10}) veća od $10^{+8,33}$, Ag_2CrO_4 taložit će se prvi!

b) Kako je

$$[CrO_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

slijedi da je

$$[Cl^-] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

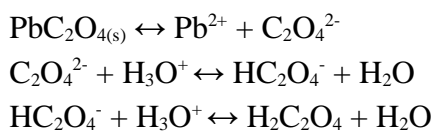
pa je odnos $\frac{[CrO_4^{2-}]}{[Cl^-]} = 10^{8,0}$, a koji je manji od vrijednosti $10^{+8,33}$ - tj. od vrijednosti za istovremeno taloženje.

Dakle, u ovoj otopini $AgCl$ će se taložiti prvi!

Zadatak 7. Izračunajte topljivost PbC_2O_4 (mol/L) u otopini u kojoj se koncentracija H_3O^+ održava konstantnom i iznosi 1×10^{-3} mol/L. $K_{sp}(PbC_2O_4) = 3,0 \times 10^{-11}$; $K_1(H_2C_2O_4) = 6,5 \times 10^{-2}$; $K_2(H_2C_2O_4) = 6,1 \times 10^{-5}$.

Rješenje:

Jednadžbe reakcija koje se odvijaju u otopini su:



Ove ravnoteže su definirane slijedećim konstantama:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Pb^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 3,0 \times 10^{-11} \\ K_1 &= \frac{[H^+] [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 6,5 \times 10^{-2} \\ K_2 &= \frac{[H^+] [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 6,1 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Topljivost PbC_2O_4 (mol/L) jednaka je koncentraciji Pb^{2+} , odnosno zbroju ravnotežnih koncentracija svih oksalatnih vrsta, tj.:

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Dobili smo četiri jednadžbe s četiri nepoznanice: $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$.

Rješenje se nalazi postupnim zamjenama. Vrijednost $[\text{H}^+]$ uvrstimo u izraz za K_2 :

$$\frac{1 \times 10^{-3} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 6,1 \times 10^{-2}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1,64 \times 10^{-1} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Ovu vrijednost $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ i vrijednost za $[\text{H}^+]$ uvrstimo u izraz K_1 :

$$\frac{1 \times 10^{-3} \times 1,64 \times 10^{-1} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 6,5 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 2,5 \times 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Sada možemo napisati:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1,64 \times 10^{-1} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 2,5 \times 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$= 1,1665 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

odnosno

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{1,1665}$$

Uvrštavanjem u K_{sp} se dobije:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{1,1665} = 3,0 \times 10^{-11}$$

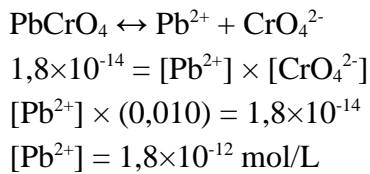
$$[\text{Pb}^{2+}]^2 = 3,5 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Topljivost PbC_2O_4 je $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Zadatak 8. Koja je najmanja koncentracija Pb^{2+} potrebna da počne taloženje PbCrO_4 iz 0,010 mol/L otopine K_2CrO_4 . $K_{\text{pt}}(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \times 10^{-14}$.

Rješenje:



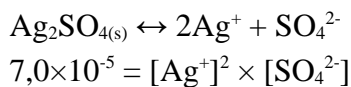
Minimalna koncentracija olova je $1,8 \times 10^{-12}$ mol/L.

Zadatak 9. Hoće li nastati talog Ag_2SO_4 ako se pomiješaju jednaki volumeni otopine AgNO_3 i Na_2SO_4 sljedećih koncentracija :

a) $c(\text{AgNO}_3) = 0,010$ mol/L
 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,010$ mol/L

b) $c(\text{AgNO}_3) = 0,100$ mol/L
 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,100$ mol/L
 $K_{\text{pt}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7 \times 10^{-5}$

Rješenje:



a) Volumen se udvostručio pa su koncentracije 0,005 mol/L:

$$\begin{aligned}(0,005)^2 \times (0,005) &= 1,25 \times 10^{-7} \\ 1,25 \times 10^{-7} &< 7,0 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

Neće doći do taloženja Ag_2SO_4 .

b) Volumen se udvostručio i koncentracije su 0,05 mol/L:

$$\begin{aligned}(0,05)^2 \times (0,05) &= 1,25 \times 10^{-4} \\ 1,25 \times 10^{-4} &> 7,0 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

Taložit će se Ag_2SO_4 .

Primjeri:

1. Koliko grama Pb^{2+} je prisutno u 400,00 mL zasićene otopine PbI_2 . $K_{\text{pt}}(\text{PbI}_2) = 1,4 \times 10^{-8}$.

(Rješenje: 1,24 g)

2. Pomiješa se 10 mL otopine AgNO_3 koncentracije 0,100 mol/L i 10 mL otopine koncentracije $c(\text{Cl}^-) = 0,01$ mol/L. Hoće li doći do taloženja AgCl . $K_{\text{pt}}(\text{AgCl}) = 1 \times 10^{-10}$.

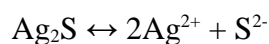
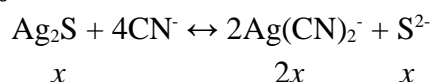
(Rješenje: Da)

Različiti zadaci:

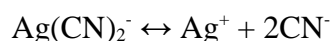
1. Koliko će se Ag_2S otopiti u 1 L otopine NaCN koja je 0,100 mol/L s obzirom na CN^- ?

$K_{\text{pt}}(\text{Ag}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-50}$, $K_{\text{nest.}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 8 \times 10^{-23}$

Rješenje:



$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-50} \quad (1)$$



$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 8 \times 10^{-23} \quad (2)$$

Iz jednadžbe (1): $[\text{Ag}^+]^2 = 1 \times 10^{-50} / [\text{S}^{2-}]$

$$\text{Iz jednadžbe (2): } [\text{Ag}^+] = \frac{(8 \times 10^{-23}) \times [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{(8 \times 10^{-23})^2 \times [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^2}{[\text{CN}^-]^4}$$

$[\text{Ag}^+]$ treba zadovoljiti izraze jednadžbe (1) i (2):

$$\frac{1 \times 10^{-50}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{(64 \times 10^{-46}) \times [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^4}$$

$$\frac{1 \times 10^{-50}}{64 \times 10^{-46}} = \frac{x \times (2x)^2}{(0,1)^4}$$

$$[\text{CN}^-] = 0,1 - 4x \approx 0,1 \text{ jer je } 0,1 \gg 4x$$

$$x^3 = 39,2 \times 10^{-12}$$

$$x = 3,39 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

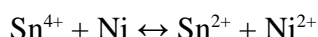
Otopit će se $3,39 \times 10^{-4}$ mola Ag_2S !

OKSIDO-REDUKCIJSKE (REDOKS) RAVNOTEŽE

Redoks-reakcije su oksidacijsko-redukcijske reakcije u kojima najmanje dva reaktanta mijenjaju svoje oksidacijsko stanje.

Primjer:

Zadatak 1. Izračunajte konstantu ravnoteže oksido-redukcijske kemijske reakcije:

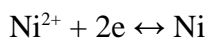
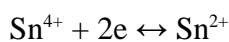


Rješenje:

Konstanta ravnoteže dana je izrazom:

$$K = \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ni}]}$$

Osnovna reakcija može se napisati kao dvije elektrokemijske reakcije (polureakcije):



U tablicama se mogu naći *standardni* elektrodni potencijali:

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ V}$$

Primjenom Nernstova izraza dobije se:

$$\begin{aligned} E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} &= E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \\ &= +0,15 + \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]} \\ &= -0,25 + \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]} = \end{aligned}$$

Budući se u stanju ravnoteže potencijali ovih redoks sustava izjednače:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$$

odnosno

$$0,15 + \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = -0,25 + \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]}$$

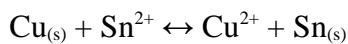
odakle se dobije:

$$\log \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ni}]} = \frac{2(0,15 + 0,25)}{0,0592} = 13,5$$

$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ni}]}$$

$$K = 3,17 \times 10^{13}$$

Zadatak 2. Izračunajte konstantu ravnoteže za reakciju



Odgovarajući standardni elektrodni potencijali su:



Rješenje:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$E_{MF}^\circ = 0,059V \log \frac{K}{z}$$

$$\log K = \frac{z \times E_{MF}^\circ}{0,059V}$$

$$E_{MF}^\circ = E_K^\circ - E_A^\circ = -0,14 \text{ V} - 0,34 \text{ V}$$

$$E_{MF}^\circ = -0,48 \text{ V}$$

$$\log K = \frac{2 \times (-0,48V)}{0,059V}$$

$$\log K = -16,2$$

$$K = 6,3 \times 10^{-17}$$

EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija je izdvajanje tvari iz homogenih smjesa na osnovi njene različite topljivosti u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju. Kada se otopina neke tvari dovede u kontakt s drugim otapalom otopljena tvar će se zbog različite topljivosti raspodijeliti između njih.

- Koeficijent odvajanja - ravnotežna raspodjela kemijske vrste Z između dvije faze:

$$K_o = \frac{[Z]_1}{[Z]_2}$$

- Koncentracijska raspodjela - omjer c_1 i c_2 , gdje c_1 označava zbroj koncentracija svih vrsta od interesa u organskoj fazi, a c_2 zbroj koncentracija svih oblika vrste od interesa u vodenoj fazi :

$$R_c = \frac{c_1}{c_2}$$

- Uspješnost ekstrakcije (količina ekstrahirane vrste (E) - organska faza):

$$R_c = \frac{c_1}{c_2} \text{ slijedi } E(\%) = \frac{n_1 \times 100}{n_1 + n_2}$$

$$E(\%) = \frac{c_1 \times V_o \times 100}{c_1 V_o + c_2 V}$$

$$E(\%) = \frac{R_c \times 100}{R_c + \frac{V}{V_o}}$$

$$E(\%) = \frac{1}{1 + \frac{V}{V_o R_c}}$$

(V i V_o su volumeni vodene odnosno organske faze)

Učinak ekstrakcije je bolji ako se postupak ponovi više puta, odnosno ako se ekstrakcija provode više puta s manjom količinom otapala nego jedanput s većom.

Primjer:

Zadatak 1. Masa od 0,30 g Cl₂ otopljena je u 100 mL vode. Provedene su dvije ekstrakcije sa po 50 mL CCl₄. R_c = 10.

- a) Koji je % Cl₂ zaostao u vodenoj fazi nakon prve ekstrakcije?
 b) Koliko se Cl₂ (%) ekstrahira s dvije ekstrakcije.

Rješenje:

$$\text{a) } E = \frac{10 \times 100}{10 + \frac{100}{50}} = 83,3\% \quad E = 10 \times 100 / (10 + 100 / 50) = 83,3 \%$$

$$100 - 83,3 = 16,7 \%$$

16,7 % Cl₂ je zaostalo u vodenoj fazi nakon prve ekstrakcije.

$$\text{b) } w_2 = w_0 \left(\frac{V}{V_0 R_c + V} \right)$$

$$w_2 = w_0 \left(\frac{V}{V_0 R_c + V} \right)^2$$

$$w_2 = 0,30 \times 0,1662 = 0,0083$$

$$\frac{(w_0 - w_2) \times 100}{w_0} = \frac{0,2917 \times 100}{0,30} = 97,23$$

97,23 % Cl₂ je ekstrahirano s dvije ekstrakcije.

ili

$$16,7 \times 0,833 = 13,2$$

$$83,3 + 13,2 = 97,2 \%$$

Zadatak 2. Koeficijent odvajanja komponente X između vode i benzena iznosi 2,7. U 50 mL vode nalazi se 4,5 mg komponente X. Koliko ekstrakcija s 50 mL benzena se mora provesti da se ekstrahira 99,0 % komponente X?

Rješenje:

$$w_n = w_0 \left(\frac{V}{V + V_0 R_c} \right)^n$$

$$w_n = 4,5 - 4,5 \times 0,99 = 0,045 \text{ mg}$$

$$0,045 = 4,5 \left(\frac{50}{50 + 50 \times 2,7} \right)^n$$

$$0,045 \times 10^{-2} = 4,5 \left(\frac{1}{1 + 2,7} \right)^n$$

$$\log 10^{-2} = n \log 0,27$$

$$-2 = -0,568 \times n$$

$$n = 3,52$$

Zaključak: Potrebno je provesti četiri ekstrakcije.

GRAVIMETRIJA

Gravimetrija je metoda kvantitativne kemijske analize kod koje se element ili supstancija koja se određuje izdvaja od ostalih sastojaka u obliku čistog, stabilnog spoja poznatog kemijskog sastava, koji se lako prevodi u točno definirani spoj pogodan za vaganje. Masa određivanog elementa ili supstancije (odnosno masa traženog sastojka) u uzorku može se lako izračunati ako se zna formula mjerenog spoja kao i odgovarajuće relativne molekulske mase.

Izdvajanje određivanog elementa ili spoja može se izvesti na nekoliko načina: taložnim metodama, elektro-analitičkim metodama i raznim fizikalnim metodama.

Taložne metode se primjenjuju najviše. Kod taložnih metoda se komponenta koja se određuje izdvaja taloženjem u obliku što je moguće slabije topljivog spoja poznatog kemijskog sastava, ali koji ima točno određena svojstva (ne mogu se svi talozi koristiti u gravimetriji!). Nakon postupka gravimetrijskog određivanja (obuhvaća operacije: taloženja, digeriranja, filtriranja, ispiranja taloga, prevođenja taloga u oblik pogodan za vaganje – sušenjem ili žarenjem, vaganje) slijedi izračun rezultata analize.

U većini slučajeva gravimetrijska analiza tražena supstancija ne može se vagati direktno već se važe u obliku izdvojenog, točno definiranog spoja. Masu tražene vrste dobivamo množenjem odvage izdvojenog spoja s faktorom koji se naziva *gravimetrijski ili kemijski faktor*.

$$\text{masa tražene tvari} = \text{masa taloga} \times \text{gravimetrijski faktor}$$

Gravimetrijski faktor zapravo predstavlja masu tražene supstancije koja je ekvivalentna jediničnoj masi vagane supstancije i dana je razlomkom u čijem se brojniku nalazi molarna masa tražene vrste, a u nazivniku molarna masa vagane vrste:

$$\text{gravimetrijski faktor} = \text{molarna masa tražene vrste} / \text{molarna masa vagane supstancije} = \\ M(\text{tražena vrsta}) / M(\text{vagana vrsta})$$

Dakle gravimetrijski faktor ima vrijednost mase traženog sastojka u jednom gramu taloga. Molarne mase trebaju biti u ekvivalentnom odnosu. Tako je, npr. gravimetrijski faktor za preračunavanje određene mase BaSO_4 u ekvivalentnu količinu sumpora ili u ekvivalentnu količinu sulfata:

$$\text{gravimetrijski faktor (G.F.)} = \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32,06 \text{ g/mol}}{233,4 \text{ g/mol}} = 0,1374$$

ili

$$\text{G.F.} = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{96,06 \text{ g/mol}}{233,4 \text{ g/mol}} = 0,4115$$

Gravimetrijski faktori nalaze se u tablicama kemijskih priručnika i analitičkih knjiga.

Primjeri:

Tražena vrsta	Mjerena vrsta	Gravimetrijski faktor
Fe	Fe ₂ O ₃	$\frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = 0,6994$
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = 0,2185$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{M(P_2O_5)}{M(Mg_2P_2O_7)} = 0,6377$

Postoje slučajevi kada supstancija koja se važe ne sadržava glavni element tražene vrste. U tim slučajevima se G.F. izračunava iz stehiometrijskog odnosa između tražene i mjerene vrste.

Primjerice, ako se pretpostavi da se sulfat iz željezova(III) sulfata istaloži i mjeri u obliku barijeva sulfata i ako sada iz ovih podataka treba izračunati količinu željeza u uzorku, onda bi gravimetrijski faktor za ovo izračunavanje bio:

$$G.F. = \frac{2M(Fe)}{3M(BaSO_4)}$$

jer je jedan mol Fe(III)-sulfata (Fe₂(SO₄)₃) ekvivalentan s tri mola barijeva sulfata, odnosno dva mola željeza su ekvivalentna s tri mola barijeva sulfata. Dakle, treba voditi računa o kemijskoj reakciji i koeficijentima u brojniku i nazivniku koji trebaju odgovarati koeficijentima jednadžbe kemijske reakcije.

Rezultati gravimetrijske analize obično se izražavaju u postocima koji se dobiju koristeći sljedeći izraz:

$$w(\text{tražene vrste} - \%) = \frac{\text{masa taloga (g)} \times G.F.}{\text{masa taloga (g)} \times 100}$$

Primjer:

Zadatak 1. Iz 1,0758 g željezne rude nakon otapanja, taloženja i žarenja dobiveno je 0,1632 g Fe₂O₃.

Izračunajte maseni udio željeza (%) u ovoj rudi.

$M(Fe) = 55,84 \text{ g/mol}$; $M(Fe_2O_3) = 159,68 \text{ g/mol}$

Rješenje:

Dvije molne mase Fe ekvivalentne su jednoj molnoj masi Fe₂O₃ (1 mol Fe₂O₃ sadrži 2 mola Fe).

$$m(Fe) = \frac{m(Fe_2O_3) \times 2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}$$

$$m(Fe) = \frac{0,1632g \times 2 \times 55,84g/mol}{159,68g/mol} = 0,1632g \times 0,6994$$

$$m(Fe) = 0,1141g$$

$$w(Fe) = \frac{m(Fe)}{m(uzorka)} \times 100$$

$$w(Fe) = \frac{0,1141g}{1,0758g} \times 100 = 10,60\%$$

Do istog rezultata došlo bi se množenjem mase dobivenog taloga s brojem koji predstavlja masu traženog sastojka u jednom gramu taloga – s gravimetrijskim faktorom (vrijednosti se mogu naći u tablicama) a koji za prevođenje Fe_2O_3 u Fe je:

$$G.F. = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = 0,6994$$

$$m(Fe) = m(Fe_2O_3) \times G.F. = 0,1632g \times 0,6994 = 0,1141g$$

$$w(Fe) = \frac{0,1141g}{1,0758g} \times 100 = 10,60\%$$

Zadatak 2. Uzorak mase 0,600 g se sastoji iz smjese NaCl i KCl, otopi se i kloridi odgovarajućim postupkom istalože u obliku AgCl. Nakon sušenja dobivena masa AgCl iznosi 1,3714 g.

Izračunajte maseni udio NaCl i KCl u uzorku.

Rješenje:

Dvije su nepoznanice pa su potrebne i dvije neovisne jednačbe:

$$m(NaCl) + m(KCl) = 0,600g \quad (1)$$

$$m(AgCl \text{ iz NaCl}) + m(AgCl \text{ iz KCl}) = 1,3714g \quad (2)$$

slijedi za jednačbu (2) da vrijedi

$$\frac{m(NaCl) \times M(AgCl)}{M(NaCl)} + \frac{m(KCl) \times M(AgCl)}{M(KCl)} = 1,3714g \quad (3)$$

Uvođenjem molnih masa u jednačbu (3) dobije se:

$$\frac{m(NaCl) \times 143,34g/mol}{58,45g/mol} + \frac{m(KCl) \times 143,34g/mol}{74,55g/mol} = 1,3714g$$

što u kombinaciji s jednažbom (1) daje:

$$\frac{(0,600\text{ g} - m(\text{KCl})) \times 143,34\text{ g/mol}}{58,45\text{ g/mol}} + \frac{m(\text{KCl}) \times 143,34\text{ g/mol}}{74,55\text{ g/mol}} = 1,3714\text{ g}$$

$$m(\text{KCl}) = 0,1886\text{ g}$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{0,1886\text{ g}}{0,600\text{ g}} \times 100 = 31,46\%$$

$$w(\text{NaCl}) = 68,57\%$$

U nekim slučajevima gravimetrijskog određivanja koristi se gravimetrijsko-volumetrijski postupak – produkti razgradnje ishlape na prikladnoj temperaturi. Razlika u masi prije i poslije ishlapljivanja može se koristiti za izračunavanje tražene vrste.

Zadatak 3. Spaljivanjem uzorka mase 0,3592 g koji sadrži NaHCO₃ i nehlapljiva onečišćenja dobije se ostatak mase od 0,2362 g.

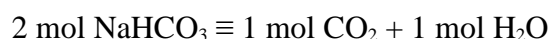
Izračunajte čistoću uzorka (%).

Rješenje:

Razlika u masi uzorka prije i nakon spaljivanja (zagrijavanja) je količina CO₂ i H₂O koji nastaju iz NaHCO₃. Naime, na povišenoj temperaturi NaHCO₃ kvantitativno prelazi u Na₂CO₃:



Jednažba reakcije upućuje na to da je:



prema tome:

$$w(\text{NaHCO}_3) = \left[\frac{(0,3592\text{ g} - 0,2362\text{ g}) \times 2M(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{CO}_2)} + \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{0,3592\text{ g}} \right] \times 100 = 92,76\%$$

U ovom slučaju nazivnik gravimetrijskog faktora je jednak zbroju molnih masa dvaju hlapljivih produkata, a masa tih produkata zajedno čini temelj analize.

Obrazloženje: U razlici mase (hlapljivo) molni odnos CO₂ i H₂O je 1:1.

$$n(\text{CO}_2) \times M(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) \times M(\text{H}_2\text{O}) = 0,1230\text{ g}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = n$$

$$n(\text{CO}_2) \text{ ili } n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1230 \text{ g}}{M(\text{CO}_2) + M(\text{H}_2\text{O})}$$

Iz reakcije:

$$2n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{NaHCO}_3) \times 2n(\text{CO}_2) \times M(\text{NaHCO}_3)$$

slijedi $w(\text{NaHCO}_3) = 92,76 \%$

Zadatak 3. Analizom 0,5000 g uzorka nečistog magnetita (Fe_3O_4) dobiveno je 0,3880 g Fe_2O_3 .

Nadite maseni udio (%) Fe_3O_4 u uzorku!

Rješenje:

$$2M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \equiv 3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

G.F. za prevesti Fe_2O_3 u Fe_3O_4 je

$$G.F. = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,9666 \quad G.F. = 2M(\text{Fe}_3\text{O}_4) / 3M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,9666$$

$$w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times G.F.}{m(\text{uzorka})} \times 100 = 75,0\%$$

Zadatak 4. Sumpor iz FeS_2 se određenim postupkom prevede u SO_4^{2-} a zatim istaloži s Ba^{2+} u obliku BaSO_4 . Koju masu FeS_2 treba uzeti za analizu tako da svaki mg taloga BaSO_4 odgovara 0,10 % sumpora u uzorku?

Rješenje:

$$M(\text{FeS}_2) \equiv 2M(\text{S}) \equiv 2M(\text{SO}_4^{2-}) \equiv 2M(\text{Ba}^{2+}) \equiv 2M(\text{BaSO}_4)$$

$$m(\text{S}) = \frac{m(\text{BaSO}_4) \times M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}$$

$$w(\text{S}) = \frac{m(\text{S}) \times 100}{m(\text{uzorka})} = \frac{\frac{m(\text{BaSO}_4) \times M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} \times 100}{m(\text{uzorka})}$$

kako je $w(\text{S}) = 0,10 \%$ za $m(\text{BaSO}_4) = 1 \text{ mg}$, uvrštavanjem slijedi:

$$0,10 = \frac{1 \text{ mg} \times 32,06 \text{ g/mol}}{233,43 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$m(\text{uzorka}) = \frac{1\text{mg} \times 0,1374}{0,10} \times 100 = 137,4\text{mg}$$

Za analizu treba uzeti 137,4 mg FeS₂.

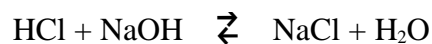
VOLUMetriJA (TITRIMetriJA)

Volumetrija je kvantitativna analitička metoda kojom određujemo količinu tvari u uzorku na temelju mjerenja volumena otopine reagensa poznate koncentracije, tzv. standardna otopina, potrebnog za potpunu reakciju vrste u otopini uzorka. Dakle, ispitivanoj tvari nepoznate koncentracije koja se nalazi u otopini dodaje se otopina reagensa točno poznate koncentracije. Volumetrija obuhvaća :

- neutralizacijske titracije
- redoks titracije
- taložne titracije
- kompleksometrijske titracije

Tijekom titracije dodaje se standardna otopina do količine koja je kemijski ekvivalentna s vrstom s kojom reagira. To je ili supstancija koju određujemo ili neka druga vrsta koja je u stehiometrijskom odnosu s vrstom koju određujemo – titrira se dok se ne dosegne ekvivalentna točka (završna točka titracije – ZTK).

Primjerice u reakciji



ekvivalentna točka se dosegne kad svaka molekula (jedinka) kloridne kiseline reagira s jednom jedinkom (molekulom) natrijeva hidroksida.

Mjerenjem volumena standardne otopine moguće je izračunati masu tvari koju određujemo:

$$n(\text{reagens} - \text{stand.otop.}) = V(\text{reagens} - \text{stand.otop.}) \times c(\text{reagens} - \text{stand.otop.})$$

Ako je stehiometrijski odnos 1:1 imamo slučaj da jedna jedinka standardne otopine reagira s jednom jedinkom tvari koju određujemo. Tada je

$$n(\text{reagens} - \text{stand.otop.}) = n(\text{tvari})$$

$$n(\text{mol}) \times \text{molarna masa ekvivalentne jedinice tražene tvari (g/mol)} = m(\text{tražene tvari})$$

Odnosno

$$w(\text{tvari}) = \frac{m(\text{tvari}) \times 100}{m(\text{uzorka})}$$

Ekvivalentnu jedinku tvari određujemo na osnovi kemijske reakcije na kojoj se temelji određivanje.

Ponekad se za izražavanje sastava otopine koristi titar – titar standardne otopine, što predstavlja masu tvari izraženu u mg koja reagira s jednim mL standardne otopine:

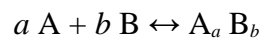
$$T(\text{mg/mL}) = c(\text{standardna otopina}) (\text{mmol/mL}) \times M(\text{ekvivalentna jedinka})(\text{mg/mmol})$$

tj.

$$T\left(\frac{\text{mg tvari}}{\text{mL standardna otopina}}\right)$$

U volumetriji se polazi od osnovne činjenice da su u ekvivalentnoj točki reagirale ekvivalentne količine tražene vrste i standardne otopine.

Za reakciju:



možemo napisati

$$n(A) = \frac{a \times n(b)}{b}$$

odnosno

$$V(A) \times c(A) = \frac{a \times V(B) \times c(B)}{b}$$

Za slučaj da se treba ispitivanu supstanciju (A) izraziti preko mase:

$$\frac{m(A)}{M(A)} : V(B) \times c(B) = a : b$$

slijedi

$$m(A) = \frac{a \times V(B) \times c(B) \times M(A)}{b}$$

Ako se hoće rezultat izraziti udjelima:

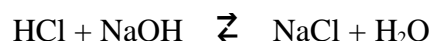
$$w(A) = \frac{m(A) \times 100}{m(\text{uzorka})}$$

Primjeri:

Zadatak 1. Koliko mL otopine NaOH koncentracije $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol/L}$ će se utrošiti za neutralizaciju 20,00 mL kloridne kiseline koncentracije $c(\text{HCl}) = 0,1243 \text{ mol/L}$.

Rješenje:

Jednadžba kemijske reakcije, reakcija neutralizacije, glasi:



Vidimo da je odnos HCl i OH 1:1.

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

$$V(\text{HCl}_{\text{ot}}) \times c(\text{HCl}) = V(\text{NaOH}_{\text{ot}}) \times c(\text{NaOH})$$

uvrštanjem poznatih vrijednosti dobije se:

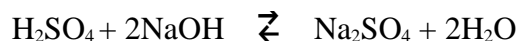
$$20,00 \text{ mL} \times 0,1243 \text{ mmol/mL} = V(\text{NaOH}_{\text{ot}}) \times 0,1000 \text{ mmol/mL}$$

$$V(\text{NaOH}_{\text{ot}}) = \frac{20,00 \text{ mL} \times 0,1243 \text{ mmol/mL}}{0,1000 \text{ mmol/mL}} = 24,68 \text{ mL}$$

Odgovor: Za neutralizaciju je potrebno 24,68 mL otopine NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol/L}$.

Zadatak 2. Nađite koncentraciju otopine H_2SO_4 ako 27,80 mL treba za neutralizaciju 25,00 mL otopine NaOH koncentracije $c(\text{NaOH}) = 0,4280 \text{ mol/L}$

Rješenje:



$$n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

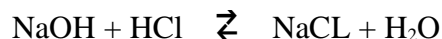
$$V(\text{NaOH}_{\text{ot}}) \times c(\text{NaOH}) = 2V(\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ot}}) \times c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{V(\text{NaOH}_{\text{ot}}) \times c(\text{NaOH})}{2V(\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ot}})} \\ &= \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,4280 \text{ mmol/mL}}{2 \times 27,80 \text{ mL}} \end{aligned}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2667 \text{ mmol/mL (mol/L)}$$

Zadatak 3. Izračunajte pH otopine koja se dobije miješanjem 50,00 mL natrijeva hidroksida koncentracije $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol/L}$ i 40,00 mL kloridne kiseline koncentracije $c(\text{NaCl}) = 0,1200 \text{ mol/L}$.

Rješenje:



stehiometrijski odnos je 1:1

$$\begin{aligned} \text{količina NaOH: } n(\text{NaOH}) &= V(\text{NaOH}_{\text{ot}}) \times c(\text{NaOH}) \\ &= 50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mmol/mL} = 5,0 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$n(\text{HCl}) = 40,00 \text{ mL} \times 0,1200 \text{ mmol/mL} = 4,8 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NaOH}) > n(\text{HCl})$$

$$5,0 > 4,8$$

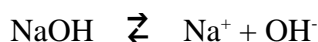
tj. miješanjem dolazi do neutralizacije i u višku ostaje NaOH u količini:

$$n(\text{NaOH})_{\text{višak}} = 5,0 \text{ mmol} - 4,8 \text{ mmol} = 0,2 \text{ mmol}$$

slijedi da je:

$$c(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}_{\text{ot}}) / V = 0,2 \text{ mmol} / 90,00 \text{ mL} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL} (= \text{mol/L})$$

Vrijedi za NaOH (jaka baza):



odnosno

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}_{\text{ot}}) = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

slijedi da je:

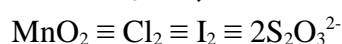
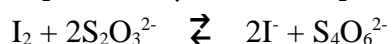
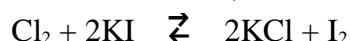
$$\text{pOH} = 2,66 \text{ i } \text{pH} = 11,34$$

Zadatak 4. Uzorak piroluzita (MnO_2) mase 0,2352 g se zagrijava s viškom HCl i destilat se hvata u otopinu KI. Oslobođeni jod za titraciju troši 47,82 mL otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentracije $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1123 \text{ mol/L}$.

Izračunajte maseni udjel MnO_2 u uzorku.

Napišite jednažbe reakcija.

Rješenje:



$$n(\text{MnO}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 47,82 \text{ mL} \times 0,1123 \text{ mmol/mL}$$

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{47,82 \text{ mL} \times 0,1123 \text{ mmol / mL}}{2}$$

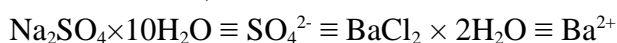
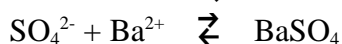
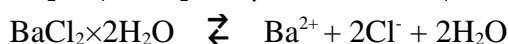
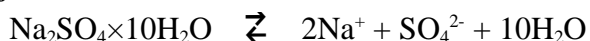
$$m(\text{MnO}_2) = \frac{47,82 \times 0,1123 \text{ mmol} \times M(\text{MnO}_2)}{2}$$

$$w(\text{MnO}_2) = \frac{47,82 \times 0,1123 \text{ mmol} \times 86,94 \text{ mg} \times 100}{2 \times 0,2357 \times 10^3 \text{ mg}}$$

$$w(\text{MnO}_2) = 99,25 \%$$

Zadatak 5. Koliko mL BaCl_2 koncentracije $c(\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,3680 \text{ mol/L}$ treba za taloženje sulfata u otopini koja sadrži $10,00 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$?

Rješenje:



slijedi

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{10,00 \text{ g}}{322,2 \text{ g / mol}} = 0,0310 \text{ mol} = 31 \text{ mmol}$$

Za taloženje SO_4^{2-} potreban je 31 mmol Ba^{2+} .

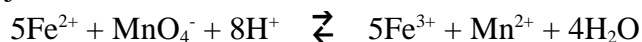
Slijedi da je:

$$V(\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}_{ot}) = \frac{n}{c} = \frac{31 \text{ mmol}}{0,368 \text{ mmol / mL}} = 84,24 \text{ mL}$$

Zadatak 6. Uzorak minerala željeza mase $0,5000 \text{ g}$ otopljen je i željezo pripremljeno za titraciju s KMnO_4 . Ako se kod titracije utroši $18,00 \text{ mL}$ otopine KMnO_4 koncentracije $c(\text{KMnO}_4) = 0,0198 \text{ mol/L}$, izračunajte maseni udjel željeza u uzorku.

Rješenje:

Stehiometrijska reakcija:



slijedi

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} n(\text{Fe})$$

$$n(\text{Fe}) = 5n(\text{MnO}_4^-) = 5 \times 18,00 \text{ mL} \times 0,0198 \text{ mmol/mL}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \times M(\text{Fe})$$

$$w(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{uzorka})}$$

$$w(Fe) = \frac{5 \times 18 \text{ mL} \times 0,0198 \text{ mmol / mL} \times 55,84 \text{ mg / mmol}}{0,5000 \times 1000 \text{ mg}}$$

$$w(Fe) = 0,1990 \text{ odnosno } w(Fe) = 19,90 \%$$