

ANALITIČKA KEMIJA 1

sveučilišni preddiplomski studij kemije

seminar 2019./20.

Nastavnik: prof.dr.sc.Josipa Giljanović

soba br.B407; josipa@ktf-split.hr



Prefiksi (predmetci) za mjerne jedinice

jota	Y	10^{24}
zeta	Z	10^{21}
eksa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^9
mega	M	10^6
kilo	k	10^3
hekto	h	10^2
deka	da	10

deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
mikro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
piko	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
ato	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}
jokto	y	10^{-24}

Osnovne fizičke veličine

- **Duljina (l): metar (m)** – duljina puta koju u vakuumu prijeđe svjetlost u trajanju $1/299\,792\,458$ sekunde. Definicija je usvojena na 17. Općoj konferenciji za utege i mjere 1983. g.
- **Masa (m): kilogram (kg)** – masa međunarodne pramjere mase, koja je izrađena u obliku valjka iz slitine platine i iridija i koja je odredila 1. generalna koferencija za utege i mjere 1889. u Parizu. Pramjena se čuva u Međunarodnom uredu za utege u Sévresu kod Pariza.
- **Vrijeme (t): sekunda (s)** – je trajanje $9\,192\,631\,770$ perioda zračenja koje odgovara prijelazu između dviju hiperfinih razina osnovnog stanja atoma cezija-133. Definicija je usvojena na 13. općoj konferenciji za utege i mjere 1967. g.
- **Jakost električne struje (I): amper (A)** – jakost istosmjerne električne struje koja u vakuumu između dvaju ravnih i metar udaljenih beskonačno dugih usporednih vodiča zanemarivo malog kružnog presjeka prouzroči silu od $2 \cdot 10^{-7}$ njutna po metru duljine vodiča.
- **Termodinamička temperatura (T): kelvin (K)** – definira se kao 273,16-ti dio temperature trojne točke vode.
- **Količina tvari (n): mol (mol)** – predstavlja količinu tvari onog sustava koji sadrži broj jedinki koliko se nalazi atoma u 12 grama ugljika C-12 (taj broj jedinki jednak je Avogadrovom broju $N_A = 6,0221412 \cdot 10^{23}$).
- **Svjetlosna jakost (I): kandela (cd)** – predstavlja onu svjetlosnu jakost zračenja izvora jednobojnog svjetla koja u danom smjeru frekvencije $540 \cdot 10^{12}$ Hz iznosi $1/683$ W/sr.

Izvedene fizičke veličine (značajne u AK)

Maseni udio (ω , w):

masa sastojka smjese podijeljena sa zbrojem masa svih sastojaka smjese

$$\omega = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

m_i — masa pojedine komponente u smjesi

Volumenski udio (φ):

komponente A je omjer volumena otopljene tvari A i zbroja volumena svih tvari u otopini.

$$\varphi = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

****obujamski udio φ :** omjer obujma sastojka i obujma smjese svih sastojaka

V_i – volumen pojedine komponente u smjesi

Množinski udio (x):

množina sastojka smjese podijeljena zbrojem množina svih sastojaka smjese

$$x = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

n_i – množina pojedine komponente u smjesi

koncentracija tvari

- udio neke tvari u smjesi ili otopini izražen u jedinicama množine, mase ili obujma
- analitička koncentracija, c , množina tvari dodana u jednu litru otopine neovisno o kemijskome obliku koji nastaje nakon otapanja

Koncentracija: udio neke tvari u smjesi ili otopini izražena u jedinici mase ili obujma

KONCENTRACIJE TVARI U OTOPINAMA

c množinska koncentracija, $c(A)$ - množina $n(A)$ jedinice A u otopini volumena V :

Množinska koncentracija izražava se kao mol L^{-1} ili mol dm^{-3} omjer množine otopljene tvari i obujma otopine

$$c = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

zastarjeli naziv: molarnost, molaritet

nepreporučeni naziv: molarna koncentracija

Množinska koncentracija izražava se molovima tvari A po litri odnosno dm^{-3} otopine: mol L^{-1} ili mol dm^{-3} .

U Analitičkoj kemiji koristi se oznaka **m (M)** i tako će biti na svim materijalima

IUPAC-ova “Zelena knjiga” dopušta umjesto simbola jedinice za množinsku koncentraciju mol dm^{-3} pisanje znaka **m** i izvedenih simbola **mm**, **μm**, **nm** itd., pri čemu vrijedi:

$$1 \text{ m} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1 \text{ μm} = 1 \text{ μmol dm}^{-3}$$

$$1 \text{ nm} = 1 \text{ nmol dm}^{-3}$$

Masena koncentracija (γ)

Masa $m(A)$ jedinice A u otopini volumena V

Masena koncentracija komponente A je jednaka omjeru mase otopljene tvari A i volumena otopine.

$$\gamma = \frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

izražava se u gramima tvari A po dm^3 otopine (g dm^{-3})

Volumenska koncentracija (ϕ)

Volumenska koncentracija komponente A je jednaka omjeru volumena otopljene tvari A i volumena otopine.

$$\phi = \frac{V_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

Molalnost (b) (*ne preporuča se*)

množina jedinki otopljene tvari (n) podijeljena s masom čistoga otapala (m_o)

dopušteni naziv: molalitet

Jedinica molalnosti je mol kg⁻¹.

$$b = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{m_{\text{otapalo}}}$$

Ponovimo:

Kvantitativan sastav otopine može se izraziti:

- koncentracijom (množinska, masena i volumenska)
- udjelom (množinski, maseni i volumenski)
- omjerom (množinski, maseni i volumenski)
- molalitetom

Ako nije drugačije naglašeno **udio** se odnosi na **maseni udio**.

Množinski, maseni i volumenski udjeli su brojčane, bezdimenzijske veličine i često se izražavaju kao:

- postotak, ($\% = 1/100$)
- promil, ($\text{‰} = 1/1\ 000$)
- dio na milion, ($\text{ppm} = 1/1\ 000\ 000$ - parts per milion)

Upamtite: postotak nije jedinica - značenje postotka jeste **puta jedan kroz sto** ($\% = \cdot 0.01$) pa je 7 % isto što i 0.07.

TABLICA: Različite fizičke veličine i odnosi za kvantitativno izražavanje sastava otopina i smjesa

TABLICA: Različite fizičke veličine i odnosi za kvantitativno izražavanje sastava otopina i smjesa

Fizička veličina	Oznaka	Definicija	Jedinica	Opis
Koncentracija	c	$c_A = n_A/V$	mol m ⁻³	Množinska koncentracija ili samo koncentracija komponente A je omjer množine otopljene tvari A i volumena otopine.
Masena koncentracija	γ	$\gamma_A = m_A/V$	kg m ⁻³	Masena koncentracija komponente A je jednaka omjeru mase otopljene tvari A i volumena otopine.
Volumenska koncentracija	σ	$\sigma_A = V_A/V$	m ³ m ⁻³	Volumenska koncentracija komponente A je jednaka omjeru volumena otopljene tvari A i volumena otopine.
Množinski (količinski) udio	x	$x_A = n_A/\sum n_i$		Množinski ili količinski udio komponente A je omjer množine otopljene tvari A i zbroja množina svih tvari u otopini ili smjesi.
Maseni udio	w	$w_A = m_A/\sum m_i$		Maseni udio komponente A je omjer mase otopljene tvari A i zbroja masa svih tvari u otopini ili smjesi.
Volumenski udio	φ	$\varphi_A = V_A/\sum V_i$		Volumenski udio komponente A je omjer volumena otopljene tvari A i zbroja volumena svih tvari u otopini.
Množinski (količinski) omjer		n_A/n_B		Množinski ili količinski omjer je omjer množina dviju komponenti otopine ili smjese.
Maseni omjer		m_A/m_B		Maseni omjer je omjer masa dviju komponenti otopine ili smjese.
Volumenski omjer		V_A/V_B		Volumenski omjer je omjer volumena dviju komponenti otopine.
Molalitet	b	$b_A = n_A/m_o$	mol kg ⁻¹	Molalitet komponente A je jednak omjeru množine (količine) otopljene tvari A i mase otapala O.

MNOŽINSKA KONCENTRACIJA



ANALITIČKA

- Ukupna množina tvari u litri otopine
- Ponekad se naziva i formalna koncentracija
- Odnosi se na propis po kojem je otopina pripravljena



RAVNOTEŽNA

- Množinska koncentracija određene kemijske vrste u otopini u stanju ravnoteže
- Prikazuje se stavljanjem uglatih zagrada oko kemijske formule jedinice, npr: $[H_2SO_4]$

dijelovi na milijun, $c(A)_{\text{ppm}}$ - masa $m(A)$ otopljene tvari A podijeljena masom otopine m :

$$c(A)_{\text{ppm}} = \frac{m(A)}{m} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

jedinice mase u brojniku i nazivniku se moraju slagati

za **razrijeđene vodene otopine** gustoće približno 1 g cm^{-3} , $c(A)_{\text{ppm}}$ odgovara masenoj koncentraciji otopine izraženoj u mg dm^{-3}

$$\chi(A)_{\text{ppm}} = \frac{m(A)/\text{mg}}{V \text{ dm}^3} \quad ($$

dijelovi na milijardu $(A)_{\text{ppb}}$ - masa tvari A podijeljena masom otopine m :

p-VRIJEDNOST

- negativni logaritam (po bazi 10) ravnotežne koncentracije [A] vrste A:

$$p(A) = -\log \left(\frac{[A]}{\text{mol L}^{-1}} \right)$$



Primjeri koji su nam znani !!!!!



Izračunaj maseni udio natrijevog klorida u vodenoj otopini ako je poznato da je otopina pripravljena otapanjem 14 g NaCl u 100 g vode.

maseni udio: masa sastojka smjese podijeljena zbrojem masa svih sastojaka smjese

Izračunaj volumni udio NaCl u vodenoj otopini ako je poznato da je otopina pripravljena miješanjem 14 g otopine NaCl ($\rho = 1,09 \text{ g cm}^{-3}$) sa 100 mL vode

volumni udio: volumen sastojka smjese podijeljen sa zbrojem volumena koje su svi sastojci smjese zauzimali prije miješanja

Izračunaj množinski udio NaCl u vodenoj otopini ako je poznato da je otopina pripravljena otapanjem 14 g NaCl u 100 g vode.

množinski udio: množina sastojka smjese podijeljena zbrojem množina svih sastojaka smjese

$$m(\text{NaCl}) = 14 \text{ g}$$

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

$$x(\text{NaCl}) = ?$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}}{\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} + \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}} = \frac{\frac{14\text{g}}{58\text{g mol}^{-1}}}{\frac{100\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}} + \frac{14\text{g}}{58\text{g mol}^{-1}}} = \frac{\frac{14}{58}}{\frac{58 \times 100 + 18 \times 14}{18 \times 58}} = \frac{252}{6052} = 0,04 = 4\%$$



Koncentracija tvari:

udio neke tvari u smjesi ili otopini izražen u jedinicama množine, mase ili obujma

Analitička koncentracija: c , množina tvari dodana u litru otopine neovisno o kemijskome obliku koji nastaje nakon otapanja

- Masena koncentracija (γ), g L⁻¹

$$\gamma = \frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

- Množinska koncentracija (c), mol L⁻¹

$$c = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

- Volumna koncentracija (ϕ), L L⁻¹

$$\phi = \frac{V_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

- Molalnost (b), mol kg⁻¹

$$b = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{m_{\text{otapalo}}}$$

Izračunaj masenu koncentraciju NaCl u vodenoj otopini ako je otopina pripravljena otapanjem 14 g. NaCl u 100 mL vode.

masena koncentracija: omjer mase otopljene tvari (X) i volumena otopine.



Izračunaj množinsku koncentraciju NaCl u vodenoj otopini ako je otopina pripravljena otapanjem 14 g NaCl u 100 mL vode.

množinska koncentracija: koncentracija otopine u kojoj je jedan mol tvari otopljen u litri otapala

Izračunaj volumnu koncentraciju NaCl u vodenoj otopini ako je otopina pripravljena miješanjem 14 g otopine NaCl ($\rho = 1,09 \text{ g cm}^{-3}$) sa 100 mL vode. _____

volumna koncentracija: omjer volumena otopljene tvari (X) i volumena otopine.



Izračunaj molalnost vodene otopine NaCl ako je poznato da je otopina pripravljena otapanjem 14 g NaCl u 100 g destilirane vode.

molalnost: množina jedinki otopljene tvari podijeljena s masom otapala

Nađi 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)

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

$$m = V \times \rho$$

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

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

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

Nađi volumen koncentrirane HCl ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$, $w(\text{HCl}) = 37 \%$) potreban za pripravu 100 ml otopine HCl, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ M}$.

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:

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

Koliko grama $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treba za pripravu 200 ml otopine koncentracije $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,028 \text{ M}$?

$$n = c \times V$$

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

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

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

$$m = n \times M$$

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

Analitička (ukupna) i slobodna (ravnotežna) koncentracija

- Analitička koncentracija jednaka je množinskoj koncentraciji (c), mol L⁻¹
- Slobodna (ravnotežna) koncentracija, $[X]$, mol L⁻¹
- Ukoliko nema paralelnih reakcija u otopini, ove će dvije koncentracije biti jednake, u protivnom vrijedi:

$$[X] = c_X \alpha$$

SPECIJE (vrste)

Definicije temeljnih pojmova prema preporuci IUPAC¹

1. **Kemijska specija:** pojavni oblik elementa kojeg određuje izotopni sastav, elektronsko ili oksidacijsko stanje i/ili kompleksna ili molekulska struktura.
2. **Specijacijska analiza:** skup analitičkih djelovanja u identifikaciji i/ili mjerenju sadržaja jedne ili više individualnih kemijskih specija u uzorku.
3. **Elementna specijacija, Specijacija:** raspodjela elementa među definiranim kemijskim specijama u sustavu.

U slučaju kada elementna specijacija nije moguća koristi se pojam **frakcionacija**: postupak klasifikacije analita ili skupine analita iz uzorka prema fizikalnim svojstvima (veličina, topljivost...) ili kemijskim svojstvima (veze, reaktivnost...)

-
- α – udio pojedine specije (vrste) u otopini
 - Primjer: otopina koja sadrži cinkove katione u amonijakalnom puferu
 - i u kiselom mediju

U amonijakalnom puferu:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

U kiselom mediju:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = [\text{Zn}^{2+}] \Rightarrow \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c(\text{Zn}^{2+})} = 1$$

Konstante ravnoteže

Za reakciju



$$K^o = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$a_X = [X] \cdot f_X$$

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

$$-\log f_X = 0,51 z_X^2 \sqrt{\mu}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([A] z_A^2 + [B] z_B^2 + [C] z_C^2 + \dots)$$

Veza između termodinamičke i koncentracijske konstante

$$K^0 = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$$

$$K = K^0 \frac{f_A^a f_B^b}{f_C^c f_D^d}$$

Uvjetna konstanta ravnoteže definirana je jednažbom

$$K' = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

$$[X] = c_X \cdot \alpha_X$$

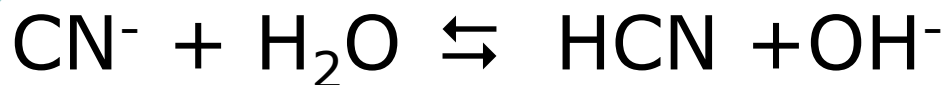
$$K' = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}$$

Konstante ravnoteže

- $K_w = K_a \cdot K_b$

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

Kolika je K_b za ravnotežu:



U tablicama nema podataka za K_b ali ima $K_{\text{HCN}} = 2 \times 10^{-9}$

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-9}} = 5 \times 10^{-6}$$

Izračunaj konstantu kiseline, odnosno pKa vrijednost otopine octene kiseline, $c(\text{HAc})=0,100 \text{ M}$ koja je ionizirala 1,3% ($\alpha = 0,0134$).



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,100$$

$$[\text{H}^+] = 0,100 \quad \text{nije } 100\% \text{ već } 1,3\% \text{ ionizacije}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,100 \times 0,013 = 0,0013$$

$$[\text{H}^+] = 0,1000 \times 0,013 = 0,0013$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,100 - 0,013 = 0,0987 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0,0013)^2}{0,0987} = 1,71 \times 10^{-5}$$

$$pK = -\log(1,71 \times 10^{-5}) = 4,76$$

Pomiješa se 1,5 L otopine NaCl, $c_1(\text{NaCl}) = 0,2000 \text{ M}$ s 1,0 L otopine NaCl, $c_2(\text{NaCl}) = 0,4000 \text{ M}$. Izračunaj koncentraciju dobivene otopine NaCl.

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:

$$n = n_1 + n_2$$

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

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

$$V = V_1 + V_2$$

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

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

Ukupni volumen (V) nove otopine iznosi:

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

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

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

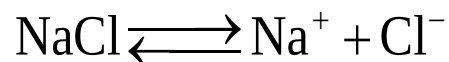
Dobivena otopina je koncentracije $c(\text{NaCl}) = 0,28 \text{ mol/L}$.

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

Izračunaj ionsku jakost otopine pripremljene otapanjem 14 g NaCl u 1 L vode, te aktivitete i koeficijent aktiviteta iona dobivene otopine.

$$m(\text{NaCl}) = 14\text{g}$$

$$\mu = ?$$



$$c(\text{NaCl}) = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{14\text{g}}{58\text{g mol}^{-1} \cdot 1\text{L}} = 0,24\text{mol L}^{-1}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i (c_i z_i^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} \{0,24 \cdot (+1)^2 + 0,24 \cdot (-1)^2\} = 0,24\text{mol L}^{-1}$$



$$\log f_x = -0,51z_x^2 \sqrt{\mu}$$

$$\log f_{\text{Na}^+} = -0,51z_{\text{Na}^+}^2 \sqrt{\mu} \quad \log f_{\text{Cl}^-} = -0,51z_{\text{Cl}^-}^2 \sqrt{\mu}$$

$$\log f_{\text{Na}^+} = -0,51(+1)^2 \sqrt{0,24} = -0,25$$

$$f_{\text{Na}^+} = 10^{-0,25} = 0,56$$

$$a_{\text{Na}^+} = [\text{Na}^+] \cdot f_{\text{Na}^+} = 0,24 \cdot 0,56 = 0,13$$



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

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

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

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

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

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \text{ (kod } 25^\circ\text{C)}$$

Izračunaj $[H^+]$ i $[OH^-]$ otopine čiji pH iznosi 10,33

$$pH = 10,33$$

$$[H^+] = ?$$

$$[OH^-] = ?$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - 10,33 = 3,67$$

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,33} = 4,68 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3,67} = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Provjera računa :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-11}} = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Pravila razrjeđenja i priprava otopina

- **Problem:** Iz koncentrirane otopine poznatog sastava pripremi razrijeđenu otopinu zadanog sastava.

Napomena: u zadacima koji slijede, fizičke veličine koje se odnose na koncentriraniju otopinu bit će uvijek označene s indeksom 1, a one koje se odnose na razrijeđenu otopinu s indeksom 2.

- za koncentriranu otopinu poznato je: $c_1(A)$ ili $n(A)$ ili $\omega_1(A)$ i ρ_1
- za razrijeđenu otopinu zadano je: $c_2(A)$ ili $n(A)$ ili $\omega_2(A)$ i ρ_2
- prilikom razrjeđivanja u koncentriranu otopinu dodaje se samo voda, bitno je uočiti da je masa, odnosno množina otopljene tvari u obje otopine (i koncentriranoj i razrijeđenoj) jednaka, tj. da vrijedi:

$$m_1(A) = m_2(A)$$

$$n_1(A) = n_2(A)$$

$$\gamma_1 \cdot V_1 = \gamma_2 \cdot V_2$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

Veze između koncentracija

$$\gamma = \frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = nM$$

$$\gamma = \frac{nM}{V_{\text{otopina}}} = cM$$

$$c = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

$$m_{\text{otopljena tvar}} = m_{\text{smjese}} \cdot \omega$$

$$m_{\text{smjese}} = \rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}}$$

$$m_{\text{otopljena tvar}} = \rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}} \cdot \omega$$

$$c = \frac{\frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{M_{\text{otopljena tvar}}}}{V_{\text{otopina}}} = \frac{\rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}} \cdot \omega}{M_{\text{otopljena tvar}} \cdot V_{\text{otopina}}} = \frac{\rho_{\text{smjese}} \cdot \omega}{M_{\text{otopljena tvar}}}$$

Izračunaj koji volumen otopine HCl konc. 5 M treba uzeti za pripremu 250 mL otopine HCl konc. 0,2 M

$$c_1(\text{HCl}) = 5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_2(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2(\text{HCl}) = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$V_1(\text{HCl}) = ?$$

$$n_1 = n_2$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L}}{5 \text{ mol L}^{-1}} = 0,01 \text{ L} = 10 \text{ mL}$$

Koji volumen vode i koncentrirane HCl, ($\omega(\text{HCl}) = 0,36$ i $\rho = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$), treba pomiješati da se dobije 1 L otopine HCl koncentracije 0,01 M.

$$\omega(\text{HCl, klorovodična kiselina}) = 0,36$$

$$\rho(\text{klorovodična kiselina}) = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V_2 = 1,0 \text{ L}$$

$$c_2 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_1 = V_{\text{H}_2\text{O}} = ?$$

$$c = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

$$m_{\text{otopljena tvar}} = m_{\text{smjese}} \cdot \omega$$

$$m_{\text{smjese}} = \rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}}$$

$$m_{\text{otopljena tvar}} = \rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}} \cdot \omega$$

$$c_1 = \frac{\frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{M_{\text{otopljena tvar}}}}{V_{\text{otopina}}} = \frac{\rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}} \cdot \omega}{M_{\text{otopljena tvar}} \cdot V_{\text{otopina}}} = \frac{\rho_{\text{smjese}} \cdot \omega}{M_{\text{otopljena tvar}}} = \frac{1,18 \text{ g cm}^{-3} \cdot 0,36}{36,45 \text{ g mol}^{-1}} = 0,01375 \text{ mol cm}^{-3} = 13,75 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1,0 \text{ L}}{13,75 \text{ mol L}^{-1}} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 0,730 \text{ mL}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ mL} - V_{\text{klorovodična kiselina}} = 1000 - 0,730 = 999,27 \text{ mL}$$

Računanje pH i pOH

- Za jake kiseline: $[H^+] = c(\text{kiseline})$
- Za jake baze: $[OH^-] = c(\text{baze})$
- $pH = -\log[H^+]$ $pOH = -\log[OH^-]$
- $pH + pOH = 14$
- Za slabe kiseline (baze) pH (pOH) se računa iz konstante disocijacije (hidrolize)

Izračunaj pH otopine dobivene razrjeđivanjem 25 mL 10% HCl ($\rho = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$) vodom na volumen od 1500 mL.

$$V_2 = 25 \text{ mL}$$

$$\omega(\text{HCl, klorovodična kiselina}) = 0,10$$

$$\rho(\text{klorovodična kiselina}) = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V_2 = 1,5 \text{ L} = 1500 \text{ mL}$$

$$c_2 = ?$$

$$c = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

$$m_{\text{otopljena tvar}} = m_{\text{smjese}} \cdot \omega$$

$$m_{\text{smjese}} = \rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}}$$

$$m_{\text{otopljena tvar}} = \rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}} \cdot \omega$$

$$c_1 = \frac{\frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{M_{\text{otopljena tvar}}}}{V_{\text{otopina}}} = \frac{\rho_{\text{smjese}} \cdot V_{\text{smjese}} \cdot \omega}{M_{\text{otopljena tvar}} \cdot V_{\text{otopina}}} = \frac{\rho_{\text{smjese}} \cdot \omega}{M_{\text{otopljena tvar}}} = \frac{1,05 \text{ g cm}^{-3} \cdot 0,10}{36,45 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00288 \text{ mol cm}^{-3} = 2,88 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{2,88 \text{ mol L}^{-1} \cdot 25 \text{ mL}}{1500 \text{ mL}} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{HCl}) = [\text{H}^+] = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(4,8 \cdot 10^{-2}) = 1,32$$

Izračunaj pH otopine koja u 500 mL otopine sadrži 5,0 g NaOH.

$$m = 5,0 \text{ g}$$

$$V = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$$

$$c_{\text{NaOH}} = \text{pH} = ?$$

$$c = \frac{n_{\text{otopljena tvar}}}{V_{\text{otopina}}}$$

$$c_1 = \frac{\frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{M_{\text{otopljena tvar}}}}{V_{\text{otopina}}} = \frac{m_{\text{otopljena tvar}}}{M_{\text{otopljena tvar}} \cdot V_{\text{otopina}}} = \frac{5,0 \text{ g}}{40,00 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L}} = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$$

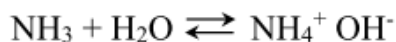
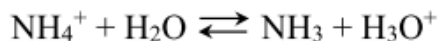
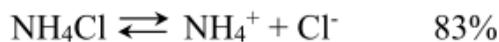
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,25) = 0,60$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,60 = 13,40$$

Koliko grama amonijeva klorida, 90%-tne čistoće, ionizirao 83%, treba dodati u otopinu amonijaka, $c(\text{NH}_3)=0,800 \text{ M}$ da se održi pH otopine 9,0.

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Rješenje:



$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{p} K_a + \log c_b/c_a = 9,0$$

$$c_b = [\text{NH}_3] = 0,800 \text{ M}$$

$$c_a = [\text{NH}_4^+] = ?$$

$$K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$9,0 = -\log(5,56 \cdot 10^{-10}) + \log \frac{0,8}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\log \frac{0,8}{[\text{NH}_4^+]} = 9,0 - 9,25 = -0,25$$

$$\frac{0,8}{[\text{NH}_4^+]} = 0,556$$

$$[\text{NH}_4^+] = 1,44 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{83\% \text{ ioniziranog}} = \frac{1,44}{0,83} = 1,74 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

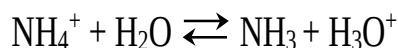
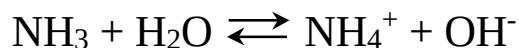
$$n(\text{NH}_4^+) = 1,74 \text{ mol}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n \cdot M = 1,74 \text{ mol} \cdot 53,5 \text{ g mol}^{-1} = 92,82 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl})_{90\% \text{ čistoće}} = \frac{92,82 \text{ g}}{0,9} = 103,13 \text{ g}$$

Izračunaj omjer konc. NH_4Cl i NH_3 koji treba uzeti da se dobije otopina u kojoj je $\text{pH}=7,17$.

$$K_b = 1,76 \times 10^{-5}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a} = \text{p}K_a + \log \left[\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} \right]$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = 9,25$$

$$7,17 = 9,25 + \log \left[\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} \right]$$

$$-2,08 = \log \left[\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} \right] / \text{antilog}$$

$$\left[\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} \right] = 0,0083 = 8,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\left[\frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3} \right] = 120$$

ili

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

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 7,17 = 6,83$$

$$[\text{OH}^-] = 1,48 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\left[\frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3} \right] = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1,48 \cdot 10^{-7}} = 119$$

$$\left[\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} \right] = 8,4 \cdot 10^{-3}$$

Izračunaj pH otopina mravlje kiseline konc.
1,77 i 0,017 M. $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$

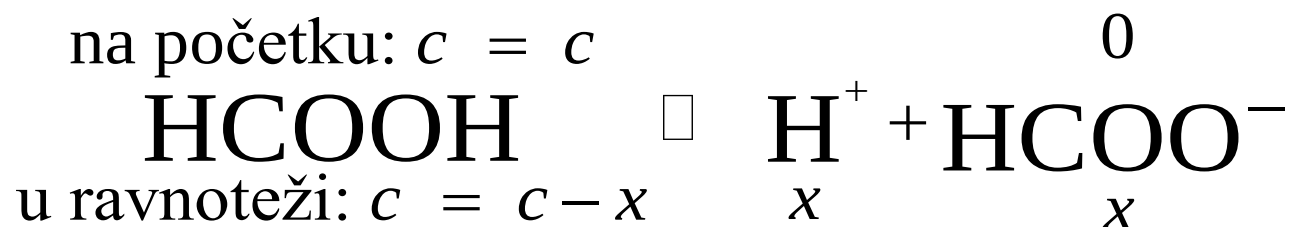
$$c(\text{mravlja kiselina}) = 1,77 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{mravlja kiselina}) = 0,017 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = 1,77 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = ?$$

na početku: $c = c$





$$K_a = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,017} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,73 \cdot 10^{-3}) = 2,76$$

Provjera računa kada se računa preko kvadratne jedndžbe:

$$x^2 + x \cdot K_a - K_a \cdot c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot K_a \cdot c}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,77 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,017}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-4} \pm 0,0035}{2}$$

$$x_1 = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad x_2 = -1,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,66 \cdot 10^{-3}) = 2,78$$

$$\text{pogreška: } \left| \frac{1,73 \cdot 10^{-3} - 1,66 \cdot 10^{-3}}{1,66 \cdot 10^{-3}} \right| \cdot 100\% = 4,22\%$$



$$K_a = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 1,77} = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,77 \cdot 10^{-2}) = 1,75$$

Provjera računa kada se računa preko kvadratne jedndžbe:

$$x^2 + x \cdot K_a - K_a \cdot c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot K_a \cdot c}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,77 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 1,77}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-4} \pm 0,0354}{2}$$

$$x_1 = 1,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad x_2 = -1,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,76 \cdot 10^{-2}) = 1,75$$

$$\text{pogreška: } \left| \frac{1,77 \cdot 10^{-2} - 1,76 \cdot 10^{-2}}{1,76 \cdot 10^{-2}} \right| \cdot 100\% = 0,57\%$$



Izračunaj pH otopina amonijaka konc. 1,0 i 0,001 M.
 $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$.



$$c - x \qquad x \qquad x$$

$$K_b = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = x = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(4,20 \cdot 10^{-3}) = 2,37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,37 = 11,63$$

Provjera računa kada se računa preko kvadratne jedndžbe:

$$x^2 + x \cdot K_b - K_b \cdot c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot K_b \cdot c}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,76 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,76 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,76 \cdot 10^{-5} \pm 0,0084}{2}$$

$$x_1 = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\log(4,20 \cdot 10^{-3}) = 2,37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,37 = 11,63$$

$$\text{pogreška: } \left| \frac{4,20 \cdot 10^{-3} - 4,20 \cdot 10^{-3}}{4,20 \cdot 10^{-3}} \right| \cdot 100\% = 0,0\%$$



$$c - x \qquad x \qquad x$$

$$K_b = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = x = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(1,33 \cdot 10^{-4}) = 3,87$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,87 = 10,13$$

Provjera računa kada se računa preko kvadratne jedndžbe:

$$x^2 + x \cdot K_b - K_b \cdot c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot K_b \cdot c}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,76 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,76 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-1,76 \cdot 10^{-5} \pm 2,66 \cdot 10^{-4}}{2}$$

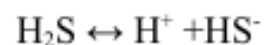
$$x_1 = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\log(1,24 \cdot 10^{-4}) = 3,91$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,91 = 10,09$$

$$\text{pogreška: } \left| \frac{1,33 \cdot 10^{-4} - 1,24 \cdot 10^{-4}}{1,24 \cdot 10^{-4}} \right| \cdot 100\% = 72,58\%$$

Kolika je konc. oksonijeva iona u otopini H_2S u čistoj vodi, ako je $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ M}$? Vrijednosti konstanta ionizacije su: _____

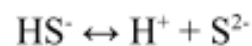
$$K_1 = 1,0 \times 10^{-7} \quad \text{i} \quad K_2 = 1,3 \times 10^{-13}.$$



$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}]$$

pretpostavka 1)

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



$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-]$$

Ovo pojednostavljenje vodi do izračunavanja na isti način kao za monoprotonsku kiselinu:

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

pretpostavka 2)

Ako je

$$[\text{H}^+] < 5 \% \text{ od } c(\text{H}_2\text{S}) \text{ tj. ako je } [\text{H}^+] < 2,5 \times 10^{-3}$$

tada je

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

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.*

Puferi

Puferi su otopine slabih kiselina i njihovih soli ili slabih baza i njihovih soli.

Pufer otopine se opiru promjeni pH, tj. imaju sposobnost održavanja približno konstantnog pH pri dodatku određene (ne ograničene, ali značajne) količine jake kiseline ili baze.

Kapacitet pufera je broj molova jake kiseline ili baze koji može apsorbirati 1 dm³ pufera da se pH pufera promjeni najviše za jedinicu.

Maksimalan kapacitet pufera postiže se kada je omjer koncentracija slabe kiseline/baze i njene soli 1 tj. postiže se miješanjem jednakih koncentracija slabe kiseline/baze i njene soli.

Puferi

- Henderson-Hasselbalchova rovnice

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- Kapacita pufru

$$\beta = 2,303 \left\{ \frac{c_T \cdot K_a \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_a)^2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \right\}$$

$$\beta = 2,303 \frac{c_a \cdot c_b}{c_a + c_b}$$

Izračunaj pH amonijakalnog pufera koji se sastoji od 0,200 M NH_3 i 0,300 M NH_4Cl . Koliki je kapacitet pufera?
 $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$

$$[\text{HA}] \equiv \text{NH}_4\text{Cl} \quad [\text{A}^-] \equiv \text{NH}_3$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_a = 9,25$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = 9,25 + \log \frac{0,200}{0,300}$$

$$\text{pH} = 9,07$$

$$\beta = 2,303 \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}} = 2,303 \frac{0,300 \cdot 0,200}{0,300 + 0,200}$$

$$\beta = 0,415$$

Izračunaj pH vrijednost 0,05 M otopine NaAc.

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0.05}{1.8 \times 10^{-5}}} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

$$pH = 8.72$$

Izračunaj pH vrijednost 0,1 M otopine NH₄Cl.

$$K_b = 1.75 \times 10^{-5}$$

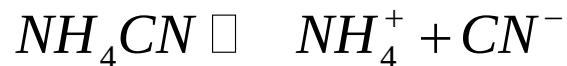
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0.1}{1.75 \times 10^{-5}}} = 7.56 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

$$pH = 5.12$$

Koliki je pH 0,1 M otopine NH_4CN ?

$$K_{\text{HCN}} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ mol / L}$$

$$K_{\text{NH}_3} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

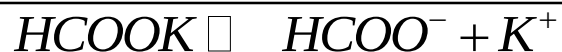


$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \cdot \frac{K_a}{K_b}} = \sqrt{10^{-14} \cdot \frac{1.2 \times 10^{-10}}{1.8 \times 10^{-5}}} = 6.3 \times 10^{-10} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = 9.2$$

Odredi pH, konstantu i stupanj hidrolize otopine kalijeva formijata

konc. 0,05 M. $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \times 10^{-4}$



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0.05}{1.77 \times 10^{-4}}} = 1.68 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = 5.77$$

$$p\text{H} = 8.23$$

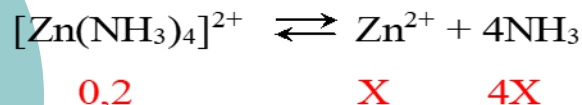
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.77 \times 10^{-4}} = 5.65 \times 10^{-11}$$



KOMPLEKSOMETRIJA

Vrijednost konstante nestabilnosti kompleksnog iona $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ je $2,6 \cdot 10^{-10}$. Kolika je konc. iona u otopini u kojoj je konc. $c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,200 \text{ M}$, te koji je postotak disocijacije kompleksa.

Rješenje:



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

$$[\text{Zn}^{2+}] = X$$

$$[\text{NH}_3] = 4 \cdot X$$

$$2,6 \cdot 10^{-10} = \frac{X \cdot (4 \cdot X)^4}{0,2} = \frac{256 \cdot X^5}{0,2}$$

$$X^5 = 2,031 \cdot 10^{-13}$$

$$\log X = \frac{1}{5} \cdot (-13 + \log 2,031) = \frac{1}{5} \cdot (-13 + 0,308) = -2,538$$

$$X = 0,0029$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0,0029 \text{ M}$$

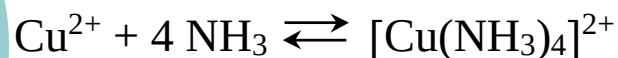
$$[\text{NH}_3] = 4 \cdot 0,0029 = 0,0116 \text{ M}$$

$$\text{Postotak disocijacije} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \cdot 100 = \frac{0,0029}{0,2} \cdot 100 = 1,45 \%$$

Ako se pomiješa 0,10 mol CuSO_4 i 0,60 mola NH_3 , te otopina razrijedi na 1 L, kolika će biti konc. iona Cu^{2+} u otopini nakon reakcije stvaranja kompleksa?

$$\beta_4 = 1,07 \cdot 10^{12}$$

Rješenje:



$$c(\text{CuSO}_4) = 0,10 \text{ M}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0,60 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,10 \text{ M (zanemarena ionizacija)}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,60 - 0,10 \cdot 4 = 0,20 \text{ M}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = 1,07 \cdot 10^{12}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,1}{1,07 \cdot 10^{12} \cdot (0,2)^4} = 5,84 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Otopina u 1 L sadrži 0,020 M Cd^{2+} , 0,050 M Cu^+ i 0,40 M KCN. Da li će se u ovoj otopini, nakon dodatka 0,0010 mola sulfida početi taložiti CdS i Cu_2S .prebaciti iza

$$\beta_4(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}) = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4} = 1.29 \cdot 10^{17}$$

$$\beta_4(\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}) = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]^4} = 2.00 \cdot 10^{30}$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 0.020 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = 0.050 \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-] = 0.40 - 4 \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] - 4 \cdot [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$$

$$[\text{CN}^-] = 0.40 - 4 \cdot 0.020 - 4 \cdot 0.050 = 0.12 \text{ M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}) \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0.020}{1.29 \cdot 10^{17} \cdot (0.12)^4} = 7.48 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 7.1 \cdot 10^{-27}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 7.48 \cdot 10^{-16} \cdot 0.001 = 7.48 \cdot 10^{-19} > 7.1 \cdot 10^{-27}$$

Taložit će se CdS.

$$[\text{Cu}^+] = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}{\beta_4(\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}) \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0.050}{2.00 \cdot 10^{30} \cdot (0.12)^4} = 1.21 \cdot 10^{-28}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}_2\text{S}) = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 1.00 \cdot 10^{-49}$$

$$[\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (1.21 \cdot 10^{-28})^2 \cdot 0.001 = 1.45 \cdot 10^{-59} < 1.00 \cdot 10^{-49}$$

Neće se taložiti Cu_2S .

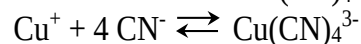
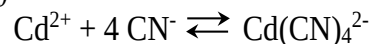
$$\beta_4(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}) = 1.29 \cdot 10^{17}$$

$$\beta_4(\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}) = 2.00 \cdot 10^{30}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 7.10 \cdot 10^{-19}$$

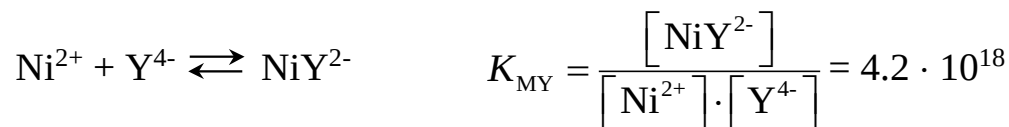
$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}_2\text{S}) = 1.00 \cdot 10^{-49}$$

Rješenje:



Izračunaj ravnotežnu konc. iona Ni^{2+} u otopini u kojoj je analitička konc. Kompleksnog iona NiY^{2-} 0,0150 M pri $\text{pH} = 3$.

Rješenje:



$$[\text{NiY}^{2-}] = 0.015 - [\text{Ni}^{2+}]$$

$$\text{Pretpostavka: } [\text{Ni}^{2+}] \ll [\text{NiY}^{2-}]$$

$$[\text{NiY}^{2-}] \approx 0.015 \text{ M}$$

$$K_f(\text{NiY}^{2-}) = 4.2 \cdot 10^{18}$$

$$K_1(\text{H}_4\text{Y}) = 1.0 \cdot 10^{-2} ;$$

$$K_2(\text{H}_4\text{Y}) = 2.1 \cdot 10^{-3} ;$$

$$K_3(\text{H}_4\text{Y}) = 6.9 \cdot 10^{-7} ;$$

$$K_4(\text{H}_4\text{Y}) = 5.5 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = \text{antilog}(-3) = 10^{-3}$$

Budući da je kompleks jedini izvor Ni^{2+} i EDTA jedinki,

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_4\text{Y}] = c_{\text{T}}$$

$$\frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot c_{\text{T}}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = K_{\text{MY}} \cdot \alpha_4 = K'_{\text{MY}}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[\text{H}^+]^4 + K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]^4 = (1 \cdot 10^{-3})^4 = 1.0 \cdot 10^{-12}$$

$$K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 = 1.00 \cdot 10^{-2} \cdot (1 \cdot 10^{-3})^3 = 1.0 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 = 1.00 \cdot 10^{-2} \cdot 2.1 \cdot 10^{-3} \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2 = 2.1 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] = 1.00 \cdot 10^{-2} \cdot 2.1 \cdot 10^{-3} \cdot 6.9 \cdot 10^{-7} \cdot (1 \cdot 10^{-3}) = 1.4 \cdot 10^{-14}$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1.00 \cdot 10^{-2} \cdot 2.1 \cdot 10^{-3} \cdot 6.9 \cdot 10^{-7} \cdot 5.5 \cdot 10^{-11} = 7.97 \cdot 10^{-22}$$

$$\alpha_4 = \frac{7.97 \cdot 10^{-22}}{1.0 \cdot 10^{-12} + 1.0 \cdot 10^{-11} + 2.1 \cdot 10^{-11} + 1.4 \cdot 10^{-14} + 7.97 \cdot 10^{-22}}$$

$$\alpha_4 = 2.5 \cdot 10^{-11}$$

$$\frac{0.0150}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 4.2 \cdot 10^{18} \cdot 2.5 \cdot 10^{-11} = 1.05 \cdot 10^8$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0150}{1.05 \cdot 10^8}} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad 70$$