

## Zadania powtórzeniowe – obliczenia chemiczne

Na podstawie: „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej” pod redakcją Z. Galusa

### Iloczyn rozpuszczalności

#### Zad.1

Do 20 ml roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu 0.1 mol/l dodano pewną ilość stałego KSCN. Po odsączeniu osadu do przesączu (20 ml) dodano 5 ml roztworu KBr o stężeniu 0.01 mol/l, przy czym nie stwierdzono zmętnienia próbki. Ile (co najmniej) gramów KSCN dodano do pierwszego roztworu?

Dane:

Roztwór I:

$V_I = V_{\text{AgNO}_3} = 20 \text{ ml}$  (zaniedbujemy zmianę objętości zw. z dodaniem stałego KSCN)

$c_{\text{AgNO}_3} = 0.1 \text{ mol/l}$

Roztwór II (przesącz):

$V_{II} = 20 \text{ ml} = 0.02 \text{ l}$

Roztwór III:

$V_{\text{KBr}} = 5 \text{ ml} = 0.005 \text{ l}$

$c_{\text{KBr}} = 0.01 \text{ mol/l}$

$V_{III} = V_{II} + V_{\text{KBr}} = 25 \text{ ml} = 0.025 \text{ l}$

$\text{p}K_{\text{so}}(\text{AgSCN}) = 12.0$

$K_{\text{so}}(\text{AgSCN}) = 10^{-12.0} \text{ (mol/l)}^2$

$\text{p}K_{\text{so}}(\text{AgBr}) = 12.3$

$K_{\text{so}}(\text{AgBr}) = 10^{-12.3} \text{ (mol/l)}^2$

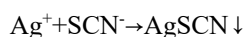
$M_{\text{KSCN}} = 97 \text{ g/mol}$

Szukane:

min.  $m_{\text{KSCN}} = ?$

Rozwiązanie:

W roztworze I zachodzi reakcja:



Roztwór II to roztwór nasycony, tzn. że w roztworze I cały  $\text{AgNO}_3$  przereagował z KSCN. Jony  $\text{Ag}^+$  w roztworach II i III pochodzą tylko z niewielkiej (mała wartość iloczynu rozpuszczalności) dysocjacji  $\text{AgSCN}$ .

W związku z powyższym:

$$m_{\text{KSCN}} = m_{\text{KSCN}}^f + m_{\text{KSCN}}^d$$

gdzie:  $m_{\text{KSCN}}^f$  – masa KSCN zużytego w reakcji z  $\text{AgNO}_3$ ,  $m_{\text{KSCN}}^d$  – masa KSCN odpowiadająca jonom  $\text{SCN}^-$  pochodzącym z dysocjacji  $\text{AgSCN}$

$$m_{\text{KSCN}}^f = n_{\text{KSCN}}^f \cdot M_{\text{KSCN}}, \quad \text{zgodnie ze wzorem: } n = \frac{m}{M}$$

$$\text{Ponadto, ze stosunku stechiometrycznego reagentów: } n_{\text{KSCN}}^f = n_{\text{AgNO}_3}, \quad n_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$

$$\text{Zatem: } m_{\text{KSCN}}^f = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{KSCN}}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:  $m_{\text{KSCN}}^f = 0.1 \text{ mol/l} \cdot 0.02 \text{ l} \cdot 97 \text{ g/mol} = 0.194 \text{ g}$

Obliczenie  $m_{KSCN}^d$ :

Roztwór III:

$$\text{Min.} [Ag^+][Br^-] = K_{so}(AgBr), \quad [Br^-] = \frac{c_{KBr} * V_{KBr}}{V_{III}}$$

Po przekształceniu:  $[Ag^+]_{III} = \frac{K_{so}(AgBr)}{c_{KBr} * V_{KBr}}$

$$[Ag^+]_{III} = \frac{K_{so}(AgBr) * V_{III}}{c_{KBr} * V_{KBr}}$$

Roztwór II:

$$[Ag^+]_{II} = \frac{[Ag^+]_{III} * V_{III}}{V_{II}}$$

$$[Ag^+]_{II} = \frac{K_{so}(AgBr) * V_{III}^2}{c_{KBr} * V_{KBr} * V_{II}}$$

Roztwór I:

$$\text{Max.} [Ag^+][SCN^-] = K_{so}(AgSCN)$$

Po przekształceniu:  $[SCN^-] = \frac{K_{so}(AgSCN)}{[Ag^+]_I}$ ,  $[Ag^+]_I = \frac{[Ag^+]_{II} * V_{II}}{V_I}$

Po podstawieniu:  $[Ag^+]_I = \frac{K_{so}(AgBr) * V_{III}^2 * V_{II}}{c_{KBr} * V_{KBr} * V_{II} * V_I}$

Po skróceniu:  $[Ag^+]_I = \frac{K_{so}(AgBr) * V_{III}^2}{c_{KBr} * V_{KBr} * V_I}$

Po podstawieniu:  $[SCN^-] = \frac{K_{so}(AgSCN)}{\frac{K_{so}(AgBr) * V_{III}^2}{c_{KBr} * V_{KBr} * V_I}}$

Po przekształceniu:  $[SCN^-] = \frac{K_{so}(AgSCN) * c_{KBr} * V_{KBr} * V_I}{K_{so}(AgBr) * V_{III}^2}$

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n_{SCN^-} = [SCN^-] * V_I$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m_{SCN^-}^d = [SCN^-] * V_I * M_{KSCN}$$

Po podstawieniu:  $m_{SCN^-}^d = \frac{K_{so}(AgSCN) * c_{KBr} * V_{KBr} * V_I^2 * M_{KSCN}}{K_{so}(AgBr) * V_{III}^2}$

Po podstawieniu wartości liczbowych:  $m_{SCN^-}^d = \frac{10^{-12.0}(\text{mol/l})^2 * 0.01 \text{ mol/l} * 0.005 \text{ dm}^3 * (0.020 \text{ l})^2 * 97 \text{ g/mol}}{10^{-12.3}(\text{mol/l})^2 * (0.025 \text{ l})^2}$

$$m_{SCN^-}^d = 0.006 \text{ g}$$

$$m_{SCN^-} = 0.194 \text{ g} + 0.006 \text{ g} = 0.2 \text{ g}$$

*Odp.* Minimalna ilość KSCN, którą należy dodać do roztworu to 0.2g.

## Zad. 2

Do 50 ml roztworu BaCl<sub>2</sub> o stężeniu 0.05 mol/l dodano 25 ml roztworu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> o nieznanym stężeniu. Po odwirowaniu osadu roztwór (75 ml) zadano 25 ml roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 0.01 mol/l przy czym nie stwierdzono zmętnienia próbki. Jakie było pierwotne stężenie K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>?

*Dane:*

*Szukane:*

Roztwór I:

$c_{K_2CrO_4} = ?$

$$V_{BaCl_2} = 50 \text{ ml} = 0.05 \text{ l}$$

$$c_{BaCl_2} = 0.05 \text{ mol/l}$$

$$V_{K_2CrO_4} = 25 \text{ ml} = 0.025 \text{ l}$$

$$V_I = 50 \text{ ml} + 25 \text{ ml} = 75 \text{ ml} = 0.075 \text{ l}$$

$$pK_{so}(BaCrO_4) = 9.9$$

$$K_{so}(BaCrO_4) = 10^{-9.9} (\text{mol/l})^2$$

Roztwór II:

$$V_{Na_2SO_4} = 25 \text{ ml} = 0.025 \text{ l}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.01 \text{ mol/l}$$

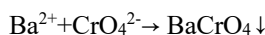
$$V_{\text{II}} = 75 \text{ ml} + 25 \text{ ml} = 100 \text{ ml} = 0.1 \text{ l}$$

$$pK_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4) = 10$$

$$K_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10} (\text{mol/l})^2$$

*Rozwiązanie:*

W roztworze I zachodzi reakcja:



Przesącz wchodzący w skład roztworu II to roztwór nasycony względem  $\text{BaCrO}_4$ , tzn. że w roztworze I cały  $\text{BaCl}_2$  przereagował z  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  w roztworach I i II pochodzą zatem tylko z niewielkiej (mała wartość iloczynu rozpuszczalności) dysocjacji  $\text{BaCrO}_4$ .

W związku z powyższym:

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{r}} + n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}} \quad \text{oraz: } c_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = \frac{n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}{V_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}$$

gdzie:  $n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{r}}$  – liczba moli  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  zużytego w reakcji z  $\text{BaCl}_2$ ,  $n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}}$  – liczba moli  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  odpowiadająca jonom  $\text{CrO}_4^{2-}$  pochodzącym z dysocjacji  $\text{BaCrO}_4$

$$\text{Ze stosunku stechiometrycznego reagentów wynika: } n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{r}} = n_{\text{BaCl}_2} \quad , \quad n_{\text{BaCl}_2} = c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2}$$

$$\text{Zatem: } n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{r}} = c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2}$$

$$\text{Po podstawieniu wartości liczbowych: } n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{r}} = 0.05 \text{ mol/l} \cdot 0.05 \text{ l} = 0.0025 \text{ mol}$$

*Obliczenie  $n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}}$ :*

Roztwór II:

$$\text{Max. } [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4)$$

$$\text{Po przekształceniu: } [\text{Ba}^{2+}]_{\text{II}} = \frac{K_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad , \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{II}}} \quad \text{bo: } n_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \text{ oraz: } c = \frac{n}{V}$$

$$\text{Po podstawieniu i przekształceniu: } [\text{Ba}^{2+}]_{\text{II}} = \frac{K_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4) \cdot V_{\text{II}}}{c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}$$

Roztwór I:

$$\text{Min. } [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{SO}}(\text{BaCrO}_4)$$

$$\text{Po przekształceniu: } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{SO}}(\text{BaCrO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{I}}} \quad , \quad [\text{Ba}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{II}} \cdot V_{\text{II}}}{V_{\text{I}}}$$

$$\text{Po podstawieniu: } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{SO}}(\text{BaCrO}_4) \cdot V_{\text{I}}}{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{II}} \cdot V_{\text{II}}}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{SO}}(\text{BaCrO}_4) \cdot V_{\text{I}} \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4) \cdot V_{\text{II}} \cdot V_{\text{II}}}$$

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}} = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot V_{\text{I}}$$

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}} = \frac{K_{\text{SO}}(\text{BaCrO}_4) \cdot V_{\text{I}}^2 \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}}(\text{BaSO}_4) \cdot V_{\text{II}}^2}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}} = \frac{10^{-9.9} (\text{mol/l})^2 \cdot (0.075 \text{ l})^2 \cdot 0.01 \text{ mol/l} \cdot 0.025 \text{ l}}{10^{-10} (\text{mol/l})^2 \cdot (0.1 \text{ l})^2}$$

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}^{\text{d}} = 0.00018 \text{ mol}$$

$$\text{Zatem: } n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 0.0025 \text{ mol} + 0.00018 \text{ mol} = 0.0027 \text{ mol}$$

$$c_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = \frac{n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}{V_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:  $c_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 0.107 \text{ mol/l}$

*Odp.* Stężenie  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  powinno być przynajmniej  $0.107 \text{ mol/l}$ .

## Związki kompleksowe

### Zad. 1

Ile mililitrów roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniu 6 mol/l trzeba dodać do 100 ml roztworu zawierającego 0.001 mola Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br i 0.3 mola NH<sub>3</sub>, aby zaczął się strącać osad AgBr?

*Dane:*

$$c_{\text{HNO}_3} = 6 \text{ mol/l}$$

$$V_{\text{II}} = 100 \text{ ml}$$

$$n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}} = 0.001 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3}^0 = 0.3 \text{ mol}$$

$$pK_{\text{so}}(\text{AgBr}) = 12.3$$

$$K_{\text{so}}(\text{AgBr}) = 10^{-12.3} \text{ (mol/l)}^2$$

$$\log \beta_1 = 3.4$$

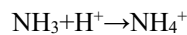
$$\log \beta_2 = 7.4$$

*Szukane:*

$$V_{\text{I}} = V_{\text{HNO}_3} = ?$$

*Rozwiązanie:*

W roztworze po dodaniu HNO<sub>3</sub> zajdzie reakcja, w której powstanie dodatkowa ilość jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, które nie tworzą kompleksów z Ag<sup>+</sup>:



A zatem:

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 - n_{\text{NH}_3}^{\text{r}}$$

gdzie:  $n_{\text{NH}_3}^0$  – początkowa liczba moli NH<sub>3</sub> w roztworze,  $n_{\text{NH}_3}^{\text{r}}$  – liczba moli NH<sub>3</sub>, która przereagowała z HNO<sub>3</sub>

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{r}} = n_{\text{HNO}_3}, \quad n_{\text{HNO}_3} = c_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{I}}$$

Po podstawieniu:

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 - c_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{I}}$$

I stąd:  $[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V_{\text{III}}}$

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 - c_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{I}}}{V_{\text{III}}}, \quad V_{\text{III}} = V_{\text{I}} + V_{\text{II}}$$

Stężenie [NH<sub>3</sub>] wstawiamy do wyrażenia na stałą trwałości kompleksu Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad \text{zaniedbujemy tu } \beta_1, \text{ bo } \beta_1 \ll \beta_2$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}}{V_{\text{III}}}$$

$$V_{\text{III}} = V_{\text{I}} + V_{\text{II}}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}}{V_{\text{I}} + V_{\text{II}}}$$

$$\beta_2 = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}} \cdot (V_{\text{I}} + V_{\text{II}})^2}{(V_{\text{I}} + V_{\text{II}}) \cdot [\text{Ag}^+] \cdot (n_{\text{NH}_3}^0 - c_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{I}})^2}$$

Z powyższego równania wyznaczamy [Ag<sup>+</sup>]:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}} \cdot (V_{\text{I}} + V_{\text{II}})}{\beta_2 \cdot (n_{\text{NH}_3}^0 - c_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{I}})^2}$$

aby wstawić je do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności AgBr:

$$\text{Min.} [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{\text{so}}(\text{AgBr})$$

$$\frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}} \cdot (V_{\text{I}} + V_{\text{II}})}{\beta_2 \cdot (n_{\text{NH}_3}^0 - c_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{I}})^2} [\text{Br}^-] = K_{\text{so}}(\text{AgBr}),$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}}{V_{\text{III}}}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}}{V_{\text{I}} + V_{\text{II}}}$$

Po podstawieniu:

$$\frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}} \cdot (V_1 + V_{\text{II}})}{\beta_2 \cdot (n_{\text{NH}_3^0} - \text{CHNO}_3 \cdot V_1)^2} = \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}}{V_1 + V_{\text{II}}} = K_{\text{SO}}(\text{AgBr})$$

Po przekształceniu:

$$\frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}^2}{\beta_2 \cdot (n_{\text{NH}_3^0} - \text{CHNO}_3 \cdot V_1)^2} = K_{\text{SO}}(\text{AgBr})$$

$$n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}^2 = K_{\text{SO}}(\text{AgBr}) \cdot (n_{\text{NH}_3^0} - \text{CHNO}_3 \cdot V_1)^2 \cdot \beta_2$$

Po przekształceniach i wyciągnięciu pierwiastka:

$$V_1 = \frac{n_{\text{NH}_3^0}}{\text{CHNO}_3} - \frac{n_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}}}{\text{CHNO}_3 \cdot \sqrt{K_{\text{SO}}(\text{AgBr}) \cdot \beta_2}}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$V_1 = \frac{0.3 \text{ mol}}{6 \text{ mol/l}} - \frac{0.001 \text{ mol}}{6 \text{ mol/l} \cdot 0.0035}$$

$$V_1 = 0.003 \text{ l} = 3 \text{ ml}$$

Odp. Należy dodać przynajmniej 3 ml HNO<sub>3</sub>.

## Zad. 2

Zmieszano 10 ml roztworu Na<sub>2</sub>S o stężeniu 0.2 mol/l i 10 ml roztworu, w którym stężenie Zn(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> wynosiło 0.02 mol/l, a stężenie CN<sup>-</sup> 0.2 mol/l. Czy strąci się osad ZnS?

Dane:

$$V_{\text{Na}_2\text{S}} = 10 \text{ ml} = V_1$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0.2 \text{ mol/l}$$

$$V_{\text{II}} = 10 \text{ ml}$$

$$c_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} = 0.02 \text{ mol/l}$$

$$c_{\text{CN}^-} = 0.2 \text{ mol/l}$$

$$pK_{\text{SO}}(\text{ZnS}) = 23.8$$

$$K_{\text{SO}}(\text{ZnS}) = 10^{-23.8} \text{ (mol/l)}^2$$

$$\log \beta_4 = 16.7$$

Szukane:

ZnS↓ - ?

Rozwiązanie:

Aby strącił się osad ZnS:

$$\text{Min.} [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{SO}}(\text{ZnS}), \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot V_1}{V_1 + V_{\text{II}}}$$

Stężenie [Zn<sup>2+</sup>] wyznaczmy z wyrażenia na stałą trwałości kompleksu Zn(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4}, \quad [\text{CN}^-] = \frac{c_{\text{CN}^-} \cdot V_{\text{II}}}{V_1 + V_{\text{II}}}$$

$$[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = \frac{c_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot V_{\text{II}}}{V_1 + V_{\text{II}}}$$

Po podstawieniu i przekształceniu:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{c_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot V_{\text{II}} \cdot (V_1 + V_{\text{II}})^4}{(V_1 + V_{\text{II}}) \cdot \beta_4 \cdot (c_{\text{CN}^-} \cdot V_{\text{II}})^4}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{c_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot (V_1 + V_{\text{II}})^3}{\beta_4 \cdot c_{\text{CN}^-}^4 \cdot V_{\text{II}}^3}$$

Po podstawieniu do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności:

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \frac{c_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot (V_1 + V_{\text{II}})^3}{\beta_4 \cdot c_{\text{CN}^-}^4 \cdot V_{\text{II}}^3} \cdot \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot V_1}{V_1 + V_{\text{II}}}$$

Po przekształceniach:

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \frac{C_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot (V_1 + V_{\text{II}})^2 \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot V_{\text{I}}}{\beta_4 \cdot C_{\text{CN}}^4 \cdot V_{\text{II}}^3}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \frac{0.02 \text{ mol/l} \cdot (0.02 \text{ l})^2 \cdot 0.2 \text{ mol/l} \cdot 0.01 \text{ l}}{(10)^{16.7} (1/\text{mol})^4 \cdot (0.2 \text{ mol/l})^4 \cdot (0.01 \text{ l})^3}$$

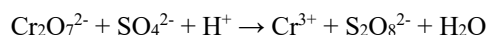
$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-16} (\text{mol/l})^2 \quad \gg \quad K_{\text{so}}(\text{ZnS}) = 10^{-23.8} (\text{mol/l})^2$$

*Odp.* Osad ZnS strąci się, ponieważ iloczyn stężeń jonów przekroczy wartość iloczynu rozpuszczalności.

## Potencjały redoks

### Zad. 1

W którym kierunku będzie przebiegać następująca reakcja redoks:



Uzupełnij współczynniki.

*Dane:*

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1.33 \text{ V}$$

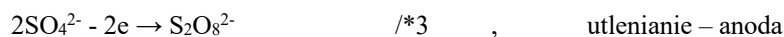
$$E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = +2.01 \text{ V}$$

*Szukane:*

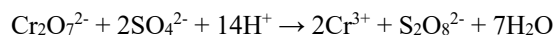
$$\text{SEM} = ?$$

*Rozwiązanie:*

Równania półkowe powyższej reakcji redoks oraz bilans ładunków:



Po dodaniu stronami:



Z definicji i warunków zadania (warunki standardowe):

$$\text{SEM} = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}} \quad , \quad E_{\text{katody}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$$

$$E_{\text{anody}} = E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}$$

Po podstawieniu:

$$\text{SEM} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}$$

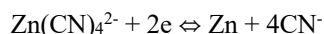
$$\text{SEM} = 1.33 \text{ V} - 2.01 \text{ V} = -0.68 \text{ V} < 0$$

*Odp.* Reakcja zachodzi w przeciwnym kierunku.

### Zad. 2

Oblicz sumaryczną stałą trwałości  $\beta_4$  kompleksu  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , jeżeli znany jest potencjał standardowy układu

$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  wynoszący  $-0.763 \text{ V}$ , a dla reakcji półkowej:



potencjał standardowy wynosi  $-1.26 \text{ V}$  względem standardowej elektrody wodorowej.

*Dane:*

$$E^0_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}} = -1.26 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$$

*Szukane:*

$$\beta_4 = ?$$

*Rozwiązanie:*

Korzystamy z uproszczonego wzoru Nernsta:

$$E^0_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}, \quad n=2$$

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

$$[\text{red}] = [\text{Zn}] = 1 \text{ (metal)}$$

Po podstawieniu:

$$E^0_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]$$

Stężenie  $[\text{Zn}^{2+}]$  w roztworze wyznaczamy na podstawie wyrażenia na  $\beta_4$  :

$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4}, \quad \text{warunki standardowe, zatem: } [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = 1 \text{ mol/l oraz } [\text{CN}^-] = 1 \text{ mol/l}$$

Po podstawieniu i przekształceniu:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 [\text{CN}^-]^4}$$

$$E^0_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 [\text{CN}^-]^4}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$-1.26 \text{ V} = -0.763 \text{ V} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{\beta_4}$$

Po przekształceniu:

$$\log \beta_4 = 16.8$$

$$\beta_4 = 7 \cdot 10^{16}$$

*Odp.* Sumaryczna stała trwałości wynosi  $7 \cdot 10^{16}$ .