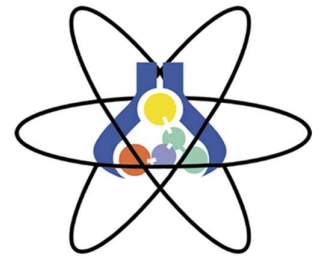


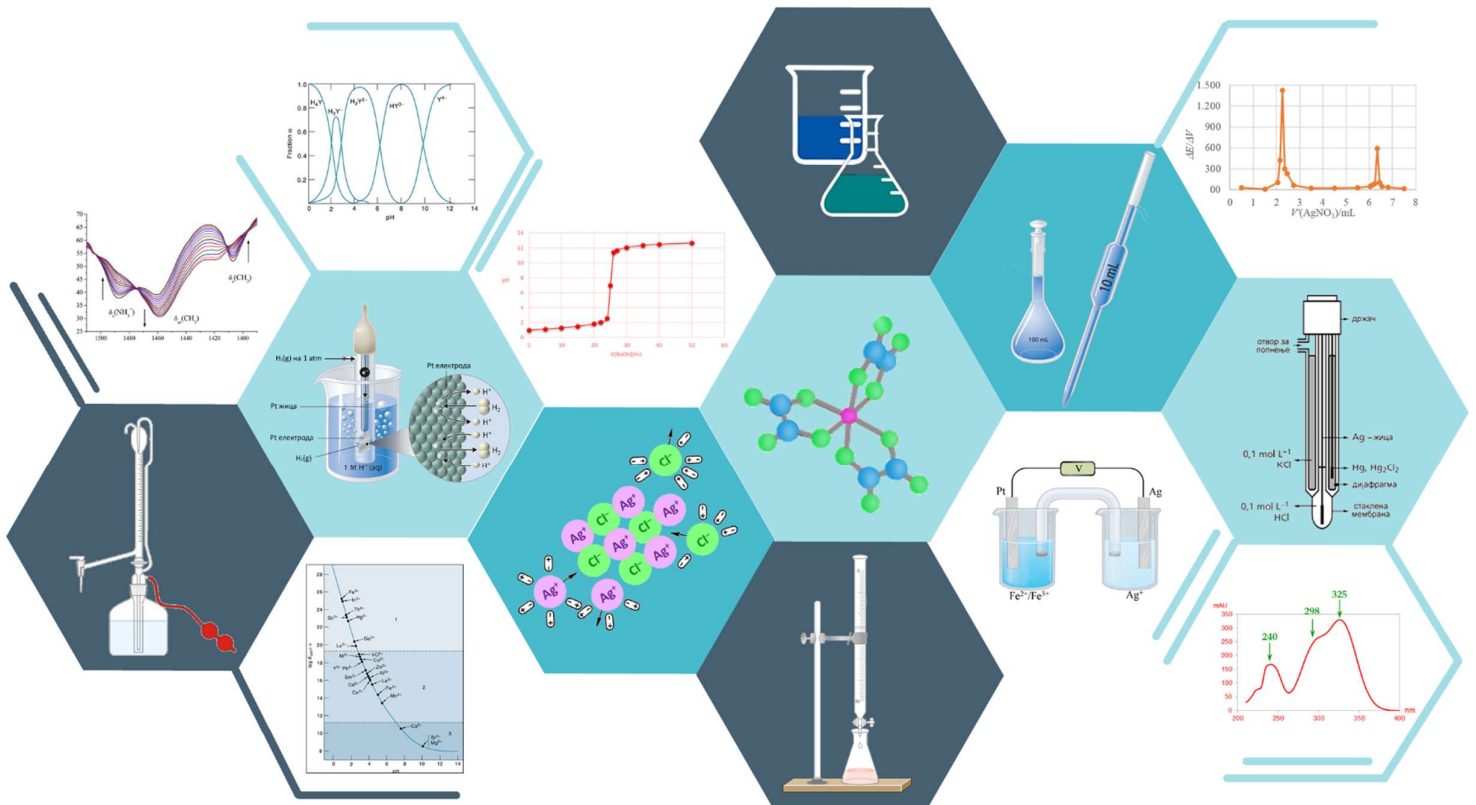


Универзитет Св. Кирил и Методиј во Скопје
 Природно-математички факултет
 Институт за хемија



ЈАСМИНА ПЕТРЕСКА СТАНОЕВА
МИХА БУКЛЕСКИ
МАРИНА СТЕФОВА

ЗБИРКА ЗАДАЧИ ПО АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА И ИНСТРУМЕНТАЛНИ АНАЛИЗИ



Скопје, 2021

Издавач:

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје
Бул. Гоце Делчев бр. 9, 1000 Скопје
www.ukim@ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на УКИМ:

проф. д-р Никола Јанкуловски, ректор

Уредник на публикацијата:

д-р Јасмина Петреска Станоева, д-р Миха Буклески и д-р Марина Стефова
Природно-математички факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Рецензенти:

Проф. д-р Симка Петровска-Јовановиќ,
редовен професор на Природно-математички факултет, Универзитет „Св. Кирил и
Методиј“, Скопје

Проф. д-р Виолета Иванова-Петропулос,
редовен професор на Земјоделски факултет, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип

Техничка обработка:

Авторите

Лектура на македонски јазик:

Георги Георгиевски

Коректура:

Алена Георгиевска

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

543(075.8)(076)

ПЕТРЕСКА Станоева, Јасмина

Збирка задачи по аналитичка хемија и инструментални анализи [Електронски извор]
/ Јасмина Петреска Станоева, Миха Буклески, Марина Стефова. - Скопје : Универзитет
"Св. Кирил и Методиј", Природно-математички факултет, Институт за хемија, 2021

Начин на пристапување (URL):

http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41. - Текст во PDF формат,
содржи 345 стр., илустр. - Наслов преземен од екранот. - Опис на изворот на ден
29.06.2021. - Библиографија: стр. 345

ISBN 978-9989-43-463-1

1. Буклески, Миха [автор] 2. Стефова, Марина [автор]
а) Аналитичка хемија -- Инструментални методи -- Високошколски учебници
-- Вежби

COBISS.MK-ID 54227973

ПРЕДГОВОР

Решавањето задачи претставува нераскинлив дел од изучувањето на хемијата во сите нивоа на образованието, бидејќи со нивното решавање се проверува и потврдува степенот на разбирање на концептите и законитостите и се развива способноста за нивна примена во различни реални и замислени ситуации.

Збирката задачи по аналитичка хемија и инструментални анализи е наменета за сите кои учат и користат аналитичка хемија и сакаат да ги совладаат нејзините основни и напредни примени. Таа треба да помогне за полесно разбирање на концептите и законитостите и нивната правилна примена во лабораториската работа. Според тоа, таа може да биде корисна како за студентите на студиските програми каде се изучуваат **аналитичката хемија** и **инструменталните аналитички методи**, така и за професионалците во лабораториите, како прирачник во секојдневната работа, но и за напредните ученици, заинтересирани за проширување на знаењата и нивната примена.

Збирката е поделена во девет поглавја во кои се опфатени содржини кои се обработуваат во основните курсеви по аналитичка хемија и кои вклучуваат примена на електроаналитички и оптички инструментални методи. На почетокот на секое поглавје е даден кус вовед со објаснување на теоретските основи на дадената целина, по што следуваат повеќе решени задачи со детално објаснет начин на решавање, а потоа поголем број задачи поставени за самостојно решавање. Овој концепт треба да овозможи разбирање и совладување на начинот на решавање преку правење стратегија како од зададените да се дојде до бараните податоци. Процесот на решавање задачи е како мало истражување и не е секогаш однапред јасно кои чекори треба да се направат за да се дојде до бараниот резултат. Потребното умеење се стекнува со решавање на многу и разновидни задачи, со што истовремено се продлабочуваат теоретските знаења и се развива и усовршува способноста за решавање проблеми.

Разбирањето и решавањето задачи од аналитичка хемија е важно за секој хемичар и аналитичар во лабораторија и авторите со подготовката на оваа збирка, сакаат да го дадат својот придонес во таа насока. Во деветте поглавја се селектирани различни видови задачи кои соодветствуваат на претпоставени и реални ситуации во хемиските лаборатории, пресметки на резултатите со употреба на податоци добиени при анализи со примена на гравиметрија, волуметрија, потенциометрија, кондуктометрија, волтаметрија и спектрофотометрија.

Авторите изразуваат искрена благодарност на рецензентите и лекторот за корисните сугестии за подобрување на квалитетот на збирката. Во текстот некои стручни термини се користат во облик вообичаен во секојдневната практика наспроти препораките на лекторот

Авторите се надеваат дека оваа збирка ќе ги исполни очекувањата на корисниците и ќе им помогне во унапредување на знаењата и вештините за решавање проблеми од аналитичката хемија и инструменталните анализи. Свесни дека секогаш може подобро и повеќе, ги охрабруваме сите корисници да ни пратат своивидувања, забелешки и сугестии за подобрување на идното издание на следните e-mail адреси: jasmina.petreska@pmf.ukim.mk; mihabukleski@pmf.ukim.mk; marinaiv@pmf.ukim.mk.

Авторите

Содржина

1. РАСТВОРИ	1
1.1. Изразување на квантитативниот состав на растворите	1
1.1.1. Односи	2
1.1.2. Удели	2
1.1.3. Концентрации	3
1.2. Подготвување на раствори.....	6
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ	22
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ГРЕШКИ.....	28
2.1. Значајни цифри.....	28
2.1.1. Значајни цифри при математички операции	29
2.2. Типови грешки	31
2.2.1. Точност и прецизност.....	31
2.2.2. Апсолутна и релативна неодреденост (или несигурност)	34
2.2.2.1. Пренесување на неодреденоста при случајни грешки.....	35
2.2.2.2. Пренесување на неодреденоста при систематски грешки	40
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ	42
3. ГРАВИМЕТРИЈА.....	50
3.1. Таложна гравиметрија	50
3.2. Методи на испарување.....	60
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ	61
4. КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ РАМНОТЕЖИ И ТИТРАЦИИ.....	72
4.1. Киселини и бази.....	72
4.2. Киселинско-базни својства на солите.....	74
4.2.1. Соли што образуваат неутрални раствори.....	74
4.2.2. Соли што образуваат базни раствори.....	75
4.2.3. Соли што образуваат кисели раствори	75
4.2.4. Соли кај кои хидролизираат и катјонот и анјонот.....	76
4.3. Пресметување рН на раствори	76
4.3.1. рН на раствори на силни киселини и силни бази.....	76
4.3.2. рН на раствори на слаби киселини и слаби бази	81
4.3.3. рН на полипротонски киселини и бази	85
4.3.3.1. Концентрации на одделни форми на полипротонски киселини при дадена рН-вредност	90
4.3.4. рН на раствори од кисели соли (амфолити)	94
4.3.5. рН на раствори на соли кај кои хидролизираат и катјонот и анјонот.....	96
4.3.6. рН на пуфери	98
4.4. Активитет	103
4.5. Киселинско-базни титрации	111
4.5.1. Титрација на силна киселина со силна база	111
4.5.2. Титрација на слаба киселина со силна база	113
4.5.3. Примена на киселинско-базни титрации	116
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ	131
5. КОМПЛЕКСИ И КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ	153
5.1. Константи на стабилноста на комплексите.....	153
5.1.1. Концентрации на металниот јон и поединечните комплекси во зависност од концентрацијата на лигандот	154
5.1.2. Влијание на споредни реакции врз рамнотежата на градење комплекси	156
5.2. Комплексометриски титрации	161
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ	169

6. ТАЛОЗИ И ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ	176
6.1. Производ на растворливост	176
6.2. Растворливост	177
6.2.1. Растворливост во вода	177
6.2.2. Влијание на заедничкиот јон врз растворливоста	180
6.2.3. Влијание на туѓи јони врз растворливоста	182
6.2.4. Влијание на споредните реакции врз растворливоста	185
6.2.4.1. Влијание на рН.....	185
6.2.4.2. Влијание на формирање комплекси	187
6.3. Фракционо таложење.....	188
6.4. Таложни титрации.....	193
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ.....	201
7. ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ И ТИТРАЦИИ	209
7.1. Електроден потенцијал на смеса од два редокс-пара	221
7.2. Влијание на јонската сила врз E	224
7.3. Влијание на рН врз E	225
7.4. Влијание на реакции на градење комплекси врз E	225
7.5. Влијание на таложењето врз E	226
7.6. Оксидационо-редукциони титрации	238
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ.....	254
8. ЕЛЕКТРОАНАЛИТИЧКИ МЕТОДИ	266
8.1. Потенциометрија.....	266
8.2. Електрогравиметрија, кулометрија, амперометрија, волтаметрија	268
8.3. Кондуктометрија	270
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ.....	283
9. ОПТИЧКИ МЕТОДИ	290
9.1. Беров закон, апсорпција, емисија	290
9.2. Стандарден додаток.....	303
9.3. Примена на Беров закон за анализа на смеси	311
9.4. Спектрофотометриски титрации.....	319
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ.....	322
РЕШЕНИЈА.....	335
ЛИТЕРАТУРА	345

1. РАСТВОРИ

Растворите се хомогени смеси. Тие се само еден дел од големата група смеси наречени дисперзни системи. Дисперзните системи се смеси од две или повеќе супстанции. Супстанцата која е застапена во поголемо количество се нарекува дисперзна средина, додека другите супстанции се разместени (диспергирани) низ дисперзната средина и се нарекуваат диспергирани супстанции.

Растворите можат да бидат во гасовита (на пр. воздух), цврста (легури) и течна агрегатна состојба. Супстанцата која е застапена во поголемо количество се нарекува растворувач, а другите супстанции се нарекуваат растворени супстанции. Постојат и исклучоци од ова правило. *На пример*, 60 % сулфурна киселина е раствор на сулфурна киселина во вода, а сепак има помало количество вода.

Во процесот на растворање доаѓа до диспергирање на молекулите или јоните на растворената супстанца помеѓу молекулите или јоните на растворувачот. Притоа треба да се совладаат меѓујонските (меѓумолекулските) сили на растворената супстанца и привлечните сили помеѓу молекулите на растворувачот.

Растворувачите можат да бидат: поларни (H_2O , ROH , NH_3) или неполарни (CS_2 , CCl_4 , бензен, пентан, хексан, хептан, октан). Во аналитичката хемија вообичаено е да се користат раствори во кои како растворувач се користи вода.

Растворените супстанции можат да бидат: електролити (јонски и поларно ковалентни соединенија) и неелектролити (неполарно ковалентни соединенија). Растворливоста на супстанците зависи од разликата помеѓу енергијата на солватација (енергијата потребна да се совладаат меѓујонските и привлечните сили) и енергијата што се ослободува при растворање. Затоа електролитите добро се раствораат во поларни, а неелектролитите во неполарни растворувачи. Емпириското правило е: „Слично се раствора во слично“.

1.1. Изразување на квантитативниот состав на растворите

Постојат различни начини и различни физички величини кои се користат за изразување на квантитативниот состав на растворите. Најзастапени во секојдневната употреба во квантитативната хемиска анализа се:

- односи: однос на некоја величина што е поврзана со растворената супстанца и растворувачот,
- удели: удел на растворената супстанца во растворот,
- концентрации: содржина на растворената супстанца во растворот.

Мерните единици кои се користат за ваквиот начин на изразување на составот на растворите се различни во зависност од релативната застапеност на компонентата која се определува.

1.1.1. Односи

Во аналитичката хемиска пракса односите се величини кои многу ретко се користат, но понекогаш можат да бидат корисни. За дадена растворена супстанца X и растворувач Y, овие величини се дефинирани како:

$$\text{Масен однос: } \zeta = \frac{m(X)}{m(Y)}$$

$$\text{Количествен однос: } r = \frac{n(X)}{n(Y)}$$

$$\text{Волуменски однос: } \psi = \frac{V(X)}{V(Y)}$$

1.1.2. Удели

Уделите се користат почесто за квантитативно изразување на составот на растворите, како и на содржината на аналитот во испитуваниот примерок, за разлика од односите. Така, во аналитичката пракса се застапени масен удел (w), количествен удел (x), волуменски удел (φ) и удел маса/волумен (m/V). Тие го изразуваат составот на растворот како единици од растворената супстанца во единица раствор. *На пример*, раствор во кој растворената супстанца има удел 23 % (m/V) содржи 23 g растворена супстанца на 100 mL раствор.

$$\text{Масен удел: } w = \frac{m(X)}{m(p-p)}$$

$$\text{Количествен удел: } x = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)}$$

$$\text{Волуменски удел: } \psi = \frac{V(X)}{V(p-p)}$$

$$\text{Удел маса/волумен: } m/V = \frac{m(X)/g}{100 \text{ mL раствор}} \cdot 100 \%$$

Во хемиската литература (особено онаа од англиското говорно подрачје и нејзините преводи) за изразување на масениот удел се користи и ознаката w/w (weight/weight), што означува „тежински проценти“*, за волуменскиот удел се користи и ознаката v/v (volume/volume) и за уделот маса/волумен се користи ознаката w/v (weight/volume).

*Овој начин на означување не е правилен, затоа што тежината не е својство, туку сила. Во ваков случај е бесмислено да се зборува за тежина на компоненти од растворот и е физички неоправдано.

Уделот маса/волумен во принцип претставува масена концентрација на растворот, но изразена во грамови растворена супстанца на 100 mL раствор. Добиената бројчена вредност се множи со 100 и се изразува во проценти**.

Важно е да се напоми дека именителот во секој од овие изрази се однесува на *растворот*, а не на растворената супстанца. Покрај тоа, првите три изрази не зависат од употребените единици (броителот и именителот се изразуваат во исти единици). Во четвртиот израз и единиците мораат да се дефинираат, бидејќи броителот и именителот имаат различни единици кои не се поништуваат. Од наведените изрази, масениот и количествениот удел се независни од температурата.

1.1.3. Концентрации

Концентрацијата е општа физичка величина со која се прикажува количество растворена супстанца во познат волумен на растворот.

Количествената концентрација на раствор од супстанцата X е број на молекули растворена супстанца во единица волумен на растворот. Таа се изразува во единици mol/L или mmol/L. Ако количеството на растворената супстанца е $n(X)$, а волуменот на растворот е $V(p-p)$, тогаш количествената концентрација $n(X)$ е дадена со изразот:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(p-p)}$$

Количествената концентрација се означува и како моларност и често, наместо единиците mol/L или mmol/L, се користи ознаката M.

Покрај количествената концентрација, во аналитичката пракса се користи и масена концентрација, која претставува маса на растворената супстанца во еден литар раствор. Масената концентрација се изразува во единици g/L или g/dm³.

$$\gamma(X) = \frac{m(X)}{V(p-p)}$$

Многу поретко користена концентрација е бројната концентрација и таа претставува однос од бројот на градбени единки (атоми, молекули, јони...) во определен волумен на растворот. Единиците во кои се изразува оваа концентрација се единиците за волумен на степен -1, на пример: dm⁻³ или L⁻¹, cm⁻³, mL⁻¹ итн.

$$C(X) = \frac{N(X)}{V(p-p)}$$

Пример 1.1:

- А. Морската вода обично содржи 2,7 g сол (натриум хлорид, NaCl) на 100 mL. Колкава е количествената концентрација на NaCl во водата?

**И во овој случај се работи за недоследност во однос на изразувањето на составот. Имено, односот маса/волумен не може да се претстави во проценти. Единицата за маса не може да се скрати со единицата за волумен за потоа бројот да се претстави во проценти преку множење на бројчената вредност со 100.

- В. Во морињата просечната концентрацијата на MgCl_2 е $0,054 \text{ mol/L}$. Колку грама MgCl_2 се присутни во 25 mL морска вода?

Решение:

- А. Молярната маса на NaCl е $58,44 \text{ g/mol}$ ($22,99 \text{ g/mol}$ (Na) + $35,45 \text{ g/mol}$ (Cl)). Количеството на NaCl во $2,7 \text{ g}$ е $0,046 \text{ mol}$ ($2,7 \text{ g}/58,44 \text{ g/mol}$), па според тоа за количествената концентрација се добива:

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V(\text{p-p})} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{p-p})} = \frac{2,7 \text{ g}}{58,44 \text{ g/mol} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,46 \text{ mol/L}.$$

- В. Молярната маса на MgCl_2 е $95,20 \text{ g/mol}$ ($24,30 \text{ g/mol}$ (Mg) + $2 \cdot 35,45 \text{ g/mol}$ (Cl) = $95,20 \text{ g/mol}$). Според тоа, во 25 mL раствор од морска вода се присутни $0,13 \text{ g}$ MgCl_2 :

$$m(\text{MgCl}_2) = c(\text{MgCl}_2) \cdot V \cdot M(\text{MgCl}_2) = 0,054 \text{ mol/L} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 95,20 \text{ g/mol} = 0,13 \text{ g}.$$

Аналитичката моларност е вкупното количество растворена супстанца, независно од нејзината хемиска форма, во еден литар раствор. Аналитичката моларност покажува како може да се подготви раствор со дадена вредност. *На пример*, раствор на сулфурна киселина со аналитичка концентрација $1,0 \text{ mol/L}$ може да биде подготвен со растворање на $1,0 \text{ mol}$ (или 98 g) H_2SO_4 во вода и разредување до точно $1,0 \text{ L}$.

Рамнотежна моларност или моларноста на хемиските форми е количествената концентрација на една посебна хемиска форма во раствор кој е во рамнотежа. За да се определи моларноста на хемиската форма, неопходно е да се знае како растворената супстанца се однесува кога ќе се раствори во растворувачот. *На пример*, моларноста на H_2SO_4 во раствор со аналитичка концентрација $1,0 \text{ mol/L}$ е $0,0 \text{ mol/L}$, бидејќи сулфурната киселина во воден раствор е целосно дисоцирана давајќи смеса од H_3O^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} . Во овој раствор нема недисоцирани молекули на H_2SO_4 . Рамнотежните моларни концентрации обично се означуваат со ставање средни загради околу формулата на хемиската форма присутна во растворот.

Пример 1.2: Прејворање на масен удел во количествена концентрација

Да се определи количествената концентрација на раствор на HCl ($34,46 \text{ g/mol}$) со масен удел $37,0 \%$, кој има густина од $1,19 \text{ g/mL}$.

Решение:

За да се определи количествената концентрација, прво треба да се определи количеството хлороводородна киселина во еден литар раствор. Масата на еден литар раствор е:

$$(1,19 \text{ g/mL}) \cdot (1000 \text{ mL}) = 1,19 \cdot 10^3 \text{ g},$$

а масата на HCl во еден литар раствор е:

$$m(\text{HCl}) = (1,19 \cdot 10^3 \text{ g (p-p)/L}) \cdot (0,370 \text{ g (HCl)/g (p-p)}) = 4,40 \cdot 10^2 \text{ g (HCl)/L}.$$

Моларната маса на HCl е 36,46 g/mol, па според тоа за количествената концентрација се добива:

$$c(\text{HCl}) = \frac{4,4 \cdot 10^2 \text{ g/L}}{36,46 \text{ g/mol}} = 12,1 \text{ mol/L.}$$

Во аналитичката пракса, бидејќи се работи со разредени водни раствори, често се поистоветуваат поимите густина и специфична тежина. Но треба да се има на ум дека густината на еден раствор е дефинирана како:

$$\rho = \frac{m(\text{p-p})}{V(\text{p-p})},$$

додека специфичната тежина е дефинирана како:

$$\text{специфична тежина} = \frac{\text{густина на растворот, [g/mL]}}{\text{густина на вода на 4 °C, [g/mL]}}.$$

Бидејќи густината на вода на 4 °C е 1 mg/L, овие две величини се блиски по бројчена вредност. Поимот специфична тежина е застарен и не се препорачува да се користи, особено поради фактот што поимот тежина означува сила, а не физичко својство. Во овој случај се препорачува да се користи терминот „специфична густина“ која е дефинирана на идентичен начин.

Треба да се внимава дека во изразот за густината фигурираат масата и волуменот **на растворот**, а не масата на супстанцата и да не дојде до забуна и замена на овој однос со односот $m(X)/V(\text{p-p})$, со кој се дефинира масената концентрација!

Пример 1.3: Претворање на ppb во количествена концентрација

Нормалните алкани се јаглеводороди кои имаат општа хемиска формула C_nH_{2n+2} . Растенијата селективно ги синтетизираат алканите со непарен број јаглеродни атоми, за кои $n > 12$. Овие јаглеводороди се практично нерастворливи во вода. Измерената концентрација на алканот $C_{29}H_{60}$ во дождовна вода собрана во Скопје во текот на еден дождлив ден во месец мај е 34 ppb. Да се определи количествената концентрација на $C_{29}H_{60}$.

Решение:

Концентрација од 34 ppb значи дека има 34 ng од $C_{29}H_{60}$ на грам дождовна вода, што е еквивалентно на 34 ng/mL. Ако се помножат нанограмите и милилитрите со 1000, се добива 34 µg на $C_{29}H_{60}$ на литар дождовна вода. Бидејќи моларната маса на $C_{29}H_{60}$ е 408,8 g/mol, количествената концентрација е:

$$c = \frac{34 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}}{408,8 \text{ g/mol}} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

Доколку содржината на една компонента во испитуваниот примерок е многу мала, како единици се користат делови од милион (ppm) и делови од милијарда (ppb). Во зависност од тоа за каков вид систем станува збор (цврста фаза, течност или гас), изразувањето во овие единици има свои специфики.

Кога се изразува содржината на аналитот во **цврст примерок**, тогаш вредноста за масениот удел изразена во проценти би била многу мала. За изразување на масениот удел во единиците ppm и ppb, добиената бројчена вредност се множи со 10^6 или 10^9 , соодветно:

$$w = \frac{m(X)}{m(p-p)} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

$$w = \frac{m(X)}{m(p-p)} \cdot 10^9 \text{ ppb}$$

На пример, челик со содржина на Mn од 450 ppm содржи 450 μg Mn на секој грам челик.

Кога, пак, содржината на аналитот во еден **раствор** е премногу мала, користењето на ppm и ppb е поврзано со единиците во кои се изразува масата на аналитот и волуменот на растворот. За таа цел се користи масената концентрација, па единиците одговараат на:

$$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right] = \text{ppm}$$

$$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] = \left[\frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right] = \text{ppb}$$

Ако аналитот е **гасовита компонента** и треба да се определи содржината во гасна смеса, тогаш за изразување на содржината се користи волуменскиот удел, слично како за масениот удел.

$$\varphi = \frac{V(X)}{V} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

$$\varphi = \frac{V(X)}{V} \cdot 10^9 \text{ ppb}$$

Така, концентрација на He од 6,3 ppm значи дека еден литар воздух содржи 6,3 μL He.

1.2. Подготвување на раствори

Подготвување раствор со позната концентрација е една од најчестите активности во аналитичката лабораторија. Методата за мерење на растворената супстанца и растворувачот зависи од примената и потребната точност на концентрацијата на растворот. Стандарден раствор се подготвува со вагање на соодветна маса чиста цврста супстанца или со мерење соодветен волумен течност и разредување до познат волумен. Аналитичка вага, пипети и волуметриски колби се употребуваат кога концентрацијата на растворот треба да биде точна.

Од друга страна, техничка вага, мензури, лабораториски чаши и шишиња за реагенси се доволно добри кога концентрацијата треба да биде само приближна до бараната вредност.

Во аналитичката пркаса се користат два вида стандардни раствори, и тоа: *примарни* и *секундарни*. *Примарниите стандарди* се подготвуваат од супстанции со висока чистота и се користат како референтен материјал во волуметриските методи. Точноста на добиените резултати суштински зависи од карактеристиките на супстанцата која се користи како примарен стандард. За да може една супстанца да се користи како примарен стандард, треба да исполнува одредени услови: да има точно определен хемиски состав и висока чистота, да е цврста супстанца и да има голема моларна маса, да е стабилна на воздух, да не е хигроскопна и да не испарува лесно, да е лесно достапна за релативно ниска цена и да е растворлива во соодветен растворувач. Примери за примарни стандарди се: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (за титрација на киселини), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (за титрација на бази), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KIO_3 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 , As_2O_3 (за редокс-титрации) итн.

Секундарните стандарди, пак, се раствори чија концентрација се одредува со титрација со помош на примарните стандарди. Примери за секундарни стандарди се: NaOH , HCl , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ итн.

Кога се подготвува раствор од цврста супстанца, вообичаено е тој да се подготви со голема точност доколку неговата концентрација се применува за квантитативни анализи, и вредноста од концентрацијата влегува понатаму во одредени пресметки. Доколку, пак, се користи како реагенс и не е важно дали неговата концентрација ќе биде 10,1 или 10,5 mol/L, тогаш може растворот да се подготви со примена на техничка вага и волуметриски садови со помала точност.

На пример, за да се подготви раствор со точно определена количествена концентрација од цврста супстанца, потребно е да се постапи на следниот начин: супстанцата се вага на аналитичка вага во сатче за вагање и се запишува масата (маса на сад + супстанца). Потоа супстанцата од сатчето внимателно се префрла во волуметриска колба со помош на инка и се вага масата на празното сатче. Од разликата на двете вагања се добива масата на супстанцата која се наоѓа во колбата.

Откако супстанцата ќе се префрли во колбата, инката внимателно се промива со растворувачот и со него се дополнува околу третина од волуменот на колбата. Со интензивно мешање се раствора супстанцата, а потоа колбата се дополнува до ознаката.

За да се подготви раствор со соодветен волуменски удел на супстанцата, треба да се измери соодветен волумен од супстанцата што се раствора и да се додаде растворувач до потребниот вкупен волумен.

При подготовка на раствори од течности, вообичаено е тие да се подготват со приближна концентрација, а ако е потребна точна концентрација, таа се определува преку стандардизација. При подготовка на ваков вид раствори мора да се води сметка за начинот на подготовка на растворот. *На пример*, ако е потребно да се подготви разреден раствор од HCl , поаѓајќи од концентриран раствор на HCl , потребно е во колбата прво да се стави одредено количество вода, потоа внимателно се додава киселината по ѕидовите на колбата и накрај колбата се дополнува со дестилирана вода до ознаката.

На ваков начин ќе се овозможи егзотермната реакција да се одвива во внатрешноста на течноста и да не дојде до прскање.

Пример 1.4: Да се опише како ќе се подготват следниве раствори:

- A. 500 mL раствор на КОН (56,11 g/mol) со приближна концентрација од 0,10 mol/L од цврста супстанца;
- B. 1,000 L раствор на Cu^{2+} со концентрација 125,0 ppm од метален бакар;
- C. 2 L раствор на оцетна киселина со волуменски удел 5 %, употребувајќи глацијална оцетна киселина.

Решение:

- A. Бидејќи концентрацијата треба да е позната само до две значајни цифри, масата од КОН и волуменот на растворот не треба да бидат точно измерени. Потребната маса на КОН е:

$$m(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot M(\text{KOH}) = 0,10 \text{ mol/L} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 56,11 \text{ g/mol} = 2,8 \text{ g}.$$

За да се подготви растворот, се вагаат 2,8 g КОН до најблиската десетинка во мензура или чаша и се дополнува приближно до 500 mL со вода.

- B. Бидејќи концентрацијата од Cu^{2+} треба да биде точна, масата од метален бакар и крајниот волумен на растворот мора да бидат точно измерени. Потребната маса од Cu е:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \gamma(\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{p-p}) = 125,0 \text{ mg/L} \cdot 1,000 \text{ L} = 125,0 \text{ mg} = 0,1250 \text{ g}.$$

За да се подготви растворот, се мерат точно 0,1250 g метален бакар во мала чаша. Потоа се додава мала порција концентрирана HNO_3 и внимателно се загрева до целосно растворање на бакарот. Добиениот раствор се префрла во волуметриска колба од 1,000 L. Чашата се плакне повеќе пати со мали порции вода, кои се додаваат во колбата. Овој процес, кој се нарекува квантитативен пренос, овозможува целосно пренесување на растворениот бакар во колбата. Накрај се додава вода до ознаката.

- C. Концентрацијата на овој раствор е приближна, така што нема потреба точно да се мерат волумените. Неопходниот волумен глацијална оцетна киселина е:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{5 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot 2000 \text{ mL} = 100 \text{ mL}.$$

За да се подготви растворот, прво во сад со волумен од 2 L се додава определено количество вода, потоа се додаваат 100 mL глацијална оцетна киселина, а потоа садот се дополнува до 2 L со растворувач.

Пример 1.5:

Да се определи колкава маса чист натриум карбонат (106 g/mol) е потребно да се извага за да се подготви раствор со волумен од 1 L во кој количествената концентрација на солта ќе изнесува 0,1 mol/L. Да се спореди колкава маса чист натриум карбонат декахидрат ќе биде потребно за да се подготви истиот раствор (иста концентрација и волумен), а колкава маса е потребна ако се користи натриум карбонат декахидрат со масен удел од 99,0 %.

Решение:

Најнапред се определува масата од чист натриум карбонат ($w = 100\%$) што е потребно да се земе за да се подготви растворот, ако се знае дека: $V(p-p) = 1\text{ L}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1\text{ mol/L}$ и $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106\text{ g/mol}$.

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(p-p)}, \quad n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(p-p)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(p-p) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1\text{ mol/L} \cdot 1\text{ L} \cdot 106,0\text{ g/mol} = 10,60\text{ g}$$

Доколку станува збор за натриум карбонат декахидрат, потребно е да се постави односот на количествата на безводната сол и кристалохидратот. Во водни раствори секогаш се определува концентрацијата само на солта, а не на кристалохидратот. Молекулите вода од кристалохидратот стануваат дел од растворувачот. Придонесот на кристалната вода во вкупниот волумен од растворот е занемарлив. Според тоа:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(p-p)} = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V(p-p)}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(p-p)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(p-p) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{ mol/L} \cdot 1\text{ L} \cdot 286,1\text{ g/mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 28,61\text{ g}$$

Доколку не станува збор за чист натриум карбонат декахидрат, тоа треба да се земе предвид при пресметките: $w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 99,0\%$.

Се почнува со истата равенка за пресметување на концентрацијата на Na_2CO_3 :

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{p-p})} = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V(\text{p-p})}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{p-p})}$$

Во оваа равенка масата се однесува на чист кристалохидрат. Затоа е потребно да се земе предвид делот кој не се однесува на натриум карбонатот. Тоа се прави преку масениот удел:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{m},$$

каде што m се однесува на масата на супстанцата со чистота 99,0 %:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot m$$

Оваа равенка се заменува во равенката за пресметување на концентрацијата на натриум карбонат и се добива:

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot m}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{p-p})}$$

$$m = \frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{p-p})}{w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}$$

$$m = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 286,1 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}}{0,99} = 28,99 \text{ g}$$

Според добиените резултати може да се заклучи дека е потребно да се земе помала маса од чистата безводна сол во однос на масата на чистиот кристалохидрат и 99 % кристалохидрат.

Пример 1.6:

За добивање хибриден материјал на полианилин/ AgCl потребно е да се подготви примарен стандард од калиум хидрогенјодат, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ (389,9116 g/mol), во кој количествената концентрација на растворената супстанца треба да биде 0,002 mol/L. Колкава маса чист $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ треба да се извага и пренесе во волуметриска колба од 2,00 L, за да се подготви растворот со бараната концентрација?

Решение:

$$c = 0,002 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{p-p}) = 2,00 \text{ L}$$

$$m = ?$$

$$c = \frac{n}{V(\text{p-p})} = \frac{m}{M \cdot V(\text{p-p})}$$

$$m = c \cdot M \cdot V(\text{p-p}) = 0,002 \text{ mol/L} \cdot 389,9116 \text{ g/mol} \cdot 2,00 \text{ L} = 1,56 \text{ g}$$

Пример 1.7:

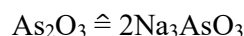
Стандардниот раствор на натриум арсенит, Na_3AsO_3 , се користи кај оксидационо-редукционите титрации. За таа цел е потребно да се подготви примарен стандард од цврст, хемиски чист (~100 %) арсен(III) оксид. Подготовката вклучува вагање на претходно пресметаната маса на As_2O_3 на аналитичка вага. Потоа супстанцата се внесува во волуметриска колба и се додава раствор од натриум хидроксид. По целосното растворање, растворот се закиселува со хлороводородна киселина и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Да се пресмета колкава маса As_2O_3 (197,841 g/mol) е потребно да се раствори за подготовка на 1 L стандарден раствор на Na_3AsO_3 во кој концентрацијата на супстанцата ќе биде 0,1 mol/L.

Решение:

$$V(\text{p-p}) = 1 \text{ L}$$

$$c(\text{Na}_3\text{AsO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$m = ?$$



$$n(\text{As}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_3\text{AsO}_3) = 1 : 2$$

$$n(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Na}_3\text{AsO}_3)$$

$$\frac{m(\text{As}_2\text{O}_3)}{M(\text{As}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{2} \cdot c(\text{Na}_3\text{AsO}_3) \cdot V(\text{p-p})$$

$$m(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{Na}_3\text{AsO}_3) \cdot V(\text{раствор}) \cdot M(\text{As}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} \cdot 197,841 \text{ g/mol} = 9,8921 \text{ g}$$

Пример 1.8:

Стандардниот раствор на бензоева киселина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (122,12 g/mol), во метилен хлорид се користи како примарен стандард при калибрација кај некои инструментални методи (HPLC, GC). Раствор со волумен од 1,00 L се подготвува со растворање на 2,0000 g бензоева киселина во метилен хлорид. Колку изнесува масената концентрација (изразена во $\mu\text{g/mL}$), а колку количествената концентрација (во mol/L)?

Решение:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 2,0000 \text{ g}$$

$$V(\text{p-p}) = 1,00 \text{ L}$$

$$\gamma(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = ?$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = ?$$

$$\gamma(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{V(\text{p-p})} = \frac{2,0000 \text{ g}}{1,00 \text{ L}}$$

$$\gamma(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 2,0000 \text{ g/L} = 2 \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^3 \text{ mL}} = 2000 \mu\text{g/mL}$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{V(\text{p-p})} = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot V(\text{p-p})} = \frac{2,0000 \text{ g}}{122,12 \text{ g/mol} \cdot 1,00 \text{ L}}$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,0164 \text{ mol/L}$$

Пример 1.9:

При подготовка на стандарден раствор на калиум хидрогенфталат (КНР, 204,23 g/mol), лабораторскиот техничар на аналитичка вага, во сатче за вагање, ја извагал супстанцата. Масата на сатчето со КНР била 15,3845 g. Потоа полното сатче го ставил во сушилица на температура од 110 °C во текот на 2 h. По ладењето, сатчето со супстанцата било повторно извагано и регистрирана била маса од 15,2283 g. Во следниот чекор супстанцата била пренесена во волуметриска колба од 250,0 mL и била додадена дестилирана вода. Празното сатче било повторно извагано и била прочитана неговата маса: 14,8511 g. Колку изнесува количествената концентрација (изразена во mmol/L) на вака подготвениот стандарден раствор?

Решение:

$$m(\text{сатче} + \text{КНР}) = 15,3845 \text{ g}$$

$$m(\text{сатче} + \text{КНР}) = 15,2283 \text{ g}$$

$$m(\text{сатче}) = 14,8511 \text{ g}$$

$$V(\text{p-p}) = 250,0 \text{ mL}$$

$$c(\text{КНР}) = ?$$

$$c(\text{КНР}) = \frac{n(\text{КНР})}{V(\text{p-p})} = \frac{m(\text{КНР})}{M(\text{КНР}) \cdot V(\text{раствор})} = \frac{m(\text{сатче} + \text{КНР}) - m(\text{сатче})}{M(\text{КНР}) \cdot V(\text{p-p})}$$

$$c(\text{КНР}) = \frac{15,2283 \text{ g} - 14,8511 \text{ g}}{204,23 \text{ g/mol} \cdot 0,2500 \text{ L}} = 0,007388 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{КНР}) = 7,388 \text{ mmol/L}$$

Пример 1.10:

Калиум броматот се користи за подготвување стандарден раствор при броматометриските титрации кои се дел од класата на оксидационо-редукциони волуметриски методи. За изведување на една титрација било потребно да се подготви стандарден раствор од KBrO_3 (167,00 g/mol) со количествена концентрација на растворената супстанца од 0,05 mol/L. За таа цел некој студент пресметал колкава маса од супстанцата треба да се земе за да се добие 500 mL раствор. При подготовката на растворот, тој успеал точно да ја извага пресметаната маса. Супстанцата, заедно со сатчето за вагање, ја ставил во сушилица на температура од 150 °C во текот на 24 h. По сушењето супстанцата изгубила 1,12 % од својата маса, а по пренесувањето во волуметриската колба останале непренесени 0,0193 g. Колку изнесува концентрацијата на KBrO_3 во подготвениот раствор? Колку оваа вредност отстапува од потребната (разликата да се изрази во проценти)?

Решение:

$$c_o(\text{KBrO}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{p-p}) = 500 \text{ mL} = 0,500 \text{ L}$$

$$c(\text{KBrO}_3) = ?$$

$$c_o(\text{KBrO}_3) = \frac{n_o(\text{KBrO}_3)}{V(\text{раствор})} = \frac{m_o(\text{KBrO}_3)}{M(\text{KBrO}_3) \cdot V(\text{p-p})}$$

$$m_o(\text{KBrO}_3) = c_o(\text{KBrO}_3) \cdot M(\text{KBrO}_3) \cdot V(\text{p-p})$$

$$m_o(\text{KBrO}_3) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 167,00 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ L} = 4,1750 \text{ g}$$

$$m(\text{KBrO}_3) = m_o(\text{KBrO}_3) - 0,0112 \cdot m_o(\text{KBrO}_3) - 0,0193 \text{ g}$$

$$m(\text{KBrO}_3) = 4,1750 \text{ g} - 0,0112 \cdot 4,1750 \text{ g} - 0,0193 \text{ g} = 4,1089 \text{ g}$$

$$c(\text{KBrO}_3) = \frac{n(\text{KBrO}_3)}{V(\text{p-p})} = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(\text{KBrO}_3) \cdot V(\text{p-p})} = \frac{4,1089 \text{ g}}{167,00 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ L}} = 0,0492 \text{ mol/L}$$

$$\text{отстапување (\%)} = \frac{c_o(\text{KBrO}_3) - c(\text{KBrO}_3)}{c(\text{KBrO}_3)} \cdot 100 = \frac{0,0500 \text{ mol/L} - 0,0492 \text{ mol/L}}{0,0500 \text{ mol/L}} \cdot 100$$

$$\text{отстапување (\%)} = 1,60 \%$$

Пример 1.11:

При подготовка на примарен стандард од некоја супстанца, лаборантот не зел предвид дека при сушењето доаѓа до намалување на масата за 2 %. Колкава ќе биде разликата во концентрацијата на растворената супстанца како резултат на присутната влага во двата раствора од кои едниот е подготвен од сува супстанца, а другиот од влажна супстанца? Да се смета дека супстанцата целосно е пренесена во волуметриската колба.

Решение:

$$m = m_o - 0,02 \cdot m_o = 0,98 m_o$$

$$\frac{c_o}{c} = \frac{\frac{n_o}{V(\text{p-p})}}{\frac{n}{V(\text{p-p})}} = \frac{n_o}{n} = \frac{\frac{m_o}{M}}{\frac{m}{M}} = \frac{m_o}{m} = \frac{m_o}{0,98 \cdot m_o} = \frac{1}{0,98}$$

$$c = 0,98 \cdot c_o$$

Пример 1.12:

Бакар(II) сулфат пентахидрат, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, претставува цврста кристална супстанца со моларна маса од 249,69 g/mol. Колку грама од $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ треба да се растворот во 500 mL за да се добие раствор во кој концентрацијата на Cu^{2+} ќе биде 8,00 mmol/L?

Решение:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 8,00 \text{ mmol/L}$$

$$V(\text{p-p}) = 500 \text{ mL}$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Cu}^{2+})$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 249,69 \text{ g/mol} = 0,999 \text{ g}$$

Раствори со ниска концентрација често се подготвуваат со разредување на поконцентрирани стандардни раствори. Познат волумен од стандарден раствор се пренесува во нов сад и се дополнува до нов волумен. Бидејќи вкупното количество од растворената супстанца е исто, пред и по разредувањето важи:

$$n_1 = n_2$$

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

каде што c_1 е концентрација на стандардниот раствор (поконцентрираниот), V_1 е волумен од стандардниот раствор кој се зема и се разредува, додека c_2 и V_2 се концентрација и волумен на разредениот раствор, соодветно.

Пример 1.13:

За дадена лабораториска постапка е потребно да се подготви 1,000 L раствор на HCl со концентрација 0,100 mol/L. Да се опише како ќе се подготви овој раствор од концентриран раствор на HCl со концентрација од 12,1 mol/L.

Решение:

$$c_1(\text{HCl}) = 12,1 \text{ mol/L}$$

$$c_2(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$V_2(\text{HCl}) = 1,000 \text{ L}$$

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

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

$$12,1 \text{ mol/L} \cdot V_1 = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 8,26 \text{ mL}$$

За да се подготви раствор на HCl со концентрација 0,100 mol/L, во волуметриска колба со волумен од 1,000 L се додава определен волумен вода (~ 300 mL), потоа се пипетираат 8,26 mL од концентрираната киселина и колбата се дополнува со дестилирана вода до ознаката.

Пример 1.14:

Во хемиската лабораторија на располагање има стандарден раствор на натриум карбонат со количествена концентрација на растворената супстанца од 0,9678 mol/L. Колкав волумен од овој раствор е потребно да се земе за да се подготват 250,0 mL раствор во кој концентрацијата на натриум карбонатот ќе изнесува точно 0,4000 mol/L?

Решение:

$$c_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,9678 \text{ mol/L}$$

$$V_2(\text{p-p}) = 250,0 \text{ mL}$$

$$c_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,4000 \text{ mol/L}$$

$$V_1(\text{p-p}) = ?$$

$$n_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$c_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_1(\text{p-p}) = c_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$V_1(\text{p-p}) = \frac{c_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_2(\text{p-p})}{c_1(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,4000 \text{ mol/L} \cdot 250,0 \text{ mL}}{0,9678 \text{ mol/L}}$$

$$V_1(\text{p-p}) = 103 \text{ mL}$$

Потребно е 103 mL од стандардниот раствор на натриум карбонат со концентрација 0,9678 mol/L да се внесат во волуметриска колба од 250 mL и да се дополнат со дестилирана вода до ознаката.

Пример 1.15:

За подготовка на стандарден раствор на сулфурна киселина се користи концентрирана сулфурна киселина (98,079 g/mol) со чистота р.а. и масен удел од 96 %. Овој раствор при 25 °C има густина од 1,840 g/mL. Колкав волумен од концентрираната киселина треба да се земе за да се подготват 10 L стандарден раствор со концентрација од 1 mol/L?

Решение:

$$w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \% = 0,96$$

$$\rho_1 = 1,840 \text{ g/mL}$$

$$V_2(\text{p-p}) = 10 \text{ L}$$

$$c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$$

$$V_1(\text{p-p}) = ?$$

И начин:

Најнапред може да се определи количествената концентрација на концентрираната киселина:

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_1(\text{p-p})} = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_1(\text{p-p})},$$

каде што масата на сулфурната киселина се поврзува со изразот за масен удел:

$$w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_1(\text{p-p})}, \quad m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_1(\text{p-p}),$$

па се добива:

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_1(\text{p-p})} = \frac{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_1(\text{p-p})}.$$

Односот на масата и волуменот на растворот ја дава неговата густина, па според тоа е:

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_1(\text{p-p})} = \frac{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,96 \cdot 1,840 \text{ g/mL}}{98,079 \text{ g/mol}} = 0,01801 \text{ mol/L} = 18,01 \text{ mmol/L}$$

Потоа се користи формулата за разредување на раствори:

$$n_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_1(\text{p-p}) = c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$V_1(\text{p-p}) = \frac{c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})}{c_1(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L}}{18,01 \text{ mol/L}}$$

$$V_1(\text{p-p}) = 0,5552 \text{ L} = 555,2 \text{ mL}$$

II начин:

Може веднаш да се тргне од формулата за разредување:

$$n_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_2(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

така што во таа формула се внесуваат сите соодветни измени. Количеството на сулфурна киселина се изразува преку масата на сулфурна киселина, која се сведува на израз кој го вклучува масениот удел. Од десната страна замената се прави преку изразот за пресметување на количествената концентрација, така што количеството се претставува како производ од концентрацијата и волуменот:

$$\frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

Масата на првиот раствор, $m_1(\text{p-p})$, се изразува преку густината, така што се добива:

$$\frac{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_1(\text{раствор}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{p-p}) \cdot$$

Во вака запишаниот израз има само една непозната, а тоа е величината која се бара – волумен на почетниот раствор кој треба да се земе. Според тоа, ако се изрази таа величина, се добива:

$$V_1(\text{p-p}) = \frac{c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{p-p}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_1(\text{p-p})} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} \cdot 98,079 \text{ g/mol}}{0,96 \cdot 1,840 \text{ g/mL}}$$

$$V_1(\text{p-p}) = 555,2 \text{ mL}$$

Се забележува дека двата пристапа за решавање на овој проблем водат до сосема идентично решение.

Пример 1.16:

Еден од начините за определување на содржината на лоратадин во таблетките наменети против алергиски реакции е со помош на титрација со перхлорна киселина во неводна средина. За таа цел се користи стандарден раствор на HClO_4 (100,46 g/mol). Подготовката на овој раствор вклучува растворање на точно определен волумен 70 % перхлорна киселина во глацијална оцетна киселина. Колкав волумен 70 % HClO_4 треба да се земе за подготовка на 250 mL раствор во кој количествената концентрација на HClO_4 ќе биде 0,1 mol/L? Колкава ќе биде концентрацијата на водата (18,015 g/mol), а колкава на оцетната киселина (60,052 g/mol) во вака подготвениот раствор? Густините на 70 % перхлорна киселина, глацијална оцетна киселина и вода при 25 °C се: 1,664 g/mL, 1,050 g/mL и 0,997 g/mL, соодветно.

Решение:

$$w_1(\text{HClO}_4) = 70 \% = 0,70$$

$$\rho_1(\text{HClO}_4) = 1,664 \text{ g/mL}$$

$$w_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100 \% = 1,00$$

$$\rho_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,050 \text{ g/mL}$$

$$c_2(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,997 \text{ g/mL}$$

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

$$V_1(\text{p-p}) = ?, c_2(\text{H}_2\text{O}) = ?, c_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

$$n_1(\text{HClO}_4) = n_2(\text{HClO}_4)$$

$$\frac{m_1(\text{HClO}_4)}{M(\text{HClO}_4)} = c_2(\text{HClO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{HClO}_4) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{HClO}_4)} = c_2(\text{HClO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{HClO}_4) \cdot \rho_1(\text{p-p}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{HClO}_4)} = c_2(\text{HClO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$V_1(\text{p-p}) = \frac{c_2(\text{HClO}_4) \cdot V_2(\text{p-p}) \cdot M(\text{HClO}_4)}{w_1(\text{HClO}_4) \cdot \rho_1(\text{p-p})} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 100,46 \text{ g/mol}}{0,7 \cdot 1,664 \text{ g/mL}}$$

$$V_1(\text{p-p}) = 2,16 \text{ mL}$$

Водата која ќе биде присутна во подготвениот раствор потекнува само од додадената 70 % перхлорна киселина. Според тоа, за да се определи концентрацијата на водата во добиениот раствор, може да се искористи веќе пресметаниот волумен на концентрираната перхлорна киселина, при што се поаѓа од фактот дека количеството на вода од земениот раствор е еднакво на количеството на вода во крајниот раствор.

$$w_1(\text{H}_2\text{O}) = 1 - w_1(\text{HClO}_4) = 1 - 0,70 = 0,30$$

$$V_1(\text{p-p}) = 2,16 \text{ mL}$$

$$c_2(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$n_1(\text{H}_2\text{O}) = n_2(\text{H}_2\text{O})$$

$$\frac{w_1(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{O})} = c_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho_1(\text{p-p}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{O})} = c_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$c_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{w_1(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho_1(\text{p-p}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2(\text{p-p})} = \frac{0,30 \cdot 1,664 \text{ g/mL} \cdot 2,16 \text{ mL}}{18,015 \text{ g/mol} \cdot 0,250 \text{ L}}$$

$$c_2(\text{H}_2\text{O}) = 0,2394 \text{ mol/L}$$

На сличен начин се постапува и при определување на концентрацијата на оцетна киселина во растворот. Во овој случај треба да се земе предвид дека почетниот раствор е всушност растворот на оцетна киселина.

$$V_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_{\text{вк.}} - V_1(\text{раствор}) = 250 \text{ mL} - 2,16 \text{ mL} = 247,84 \text{ mL}$$

$$w_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,16 \text{ mL}$$

$$c_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

$$n_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_2(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\frac{w_1(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = c_2(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \rho_1(\text{p-p}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = c_2(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$c_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{w_1(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \rho_1(\text{p-p}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_2(\text{p-p})} = \frac{1 \cdot 1,050 \text{ g/mL} \cdot 2,16 \text{ mL}}{60,052 \text{ g/mol} \cdot 0,250 \text{ L}}$$

$$c_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = 17,33 \text{ mol/L}$$

Пример 1.17:

Колкав волумен вода треба да се додаде во 5 % воден раствор на цинк сулфат (161,47 g/mol), за да се добие 500 mL раствор во кој количествената концентрација на растворената сол би изнесувала 0,1 mol/L? Да се смета дека густината на двата раствора е 1 g/mL.

Решение:

$$w_1(\text{ZnSO}_4) = 5\% = 0,05$$

$$V_2(\text{p-p}) = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$$

$$c_2(\text{ZnSO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$\rho_1 = \rho_2 = 1 \text{ g/mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$n_1(\text{ZnSO}_4) = n_2(\text{ZnSO}_4)$$

$$\frac{m_1(\text{ZnSO}_4)}{M(\text{ZnSO}_4)} = c_2(\text{ZnSO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{ZnSO}_4) \cdot m_1(\text{p-p})}{M(\text{ZnSO}_4)} = c_2(\text{ZnSO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$\frac{w_1(\text{ZnSO}_4) \cdot \rho_1(\text{p-p}) \cdot V_1(\text{p-p})}{M(\text{ZnSO}_4)} = c_2(\text{ZnSO}_4) \cdot V_2(\text{p-p})$$

$$V_1(\text{p-p}) = \frac{c_2(\text{ZnSO}_4) \cdot V_2(\text{p-p}) \cdot M(\text{ZnSO}_4)}{w_1(\text{ZnSO}_4) \cdot \rho_1(\text{p-p})} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 161,47 \text{ g/mol}}{0,05 \cdot 1 \text{ g/mL}}$$

$$V_1(\text{p-p}) = 161,47 \text{ mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_2(\text{p-p}) - V_1(\text{p-p}) = 500 \text{ mL} - 161,47 \text{ mL} = 338,53 \text{ mL}$$

Пример 1.18:

Колкави волумени од два раствора на азотна киселина со количествени концентрации од 0,25 mol/L и 0,63 mol/L треба да се земат за да се подготви 1 L раствор во кој концентрацијата на азотна киселина ќе биде 0,50 mol/L?

Решение:

$$c_1(\text{HNO}_3) = 0,25 \text{ mol/L}$$

$$V_1(\text{p-p}) = ?$$

$$c_2(\text{HNO}_3) = 0,63 \text{ mol/L}$$

$$V_2(\text{p-p}) = ?$$

$$c_3(\text{HNO}_3) = 0,50 \text{ mol/L}$$

$$V_3(\text{p-p}) = 1 \text{ L}$$

При мешање на двата раствора, вкупното количество на супстанцата во новодобиениот раствор ќе биде збир од количествата на супстанцата кои потекнуваат од првиот и вториот раствор:

$$n_1(\text{HNO}_3) + n_2(\text{HNO}_3) = n_3(\text{HNO}_3)$$

$$c_1(\text{HNO}_3) \cdot V_1(\text{p-p}) + c_2(\text{HNO}_3) \cdot V_2(\text{p-p}) = c_3(\text{HNO}_3) \cdot V_3(\text{p-p})$$

Во ова равенство има две непознати, и тоа волумените на првиот и на вториот раствор, но тие не се независни. Збирот на волумените на првиот и вториот раствор е еднаков на волуменот на третиот раствор. Според тоа, во последниот израз може да се замени:

$$V_1(\text{p-p}) = V_3(\text{p-p}) - V_2(\text{p-p}),$$

па ќе се добие:

$$c_1(\text{HNO}_3) \cdot [V_3(\text{p-p}) - V_2(\text{p-p})] + c_2(\text{HNO}_3) \cdot V_2(\text{p-p}) = c_3(\text{HNO}_3) \cdot V_3(\text{p-p})$$

$$c_1(\text{HNO}_3) \cdot V_3(\text{p-p}) - c_1(\text{HNO}_3) \cdot V_2(\text{p-p}) + c_2(\text{HNO}_3) \cdot V_2(\text{p-p}) = c_3(\text{HNO}_3) \cdot V_3(\text{p-p})$$

$$V_2(\text{p-p}) \cdot [c_2(\text{HNO}_3) - c_1(\text{HNO}_3)] = V_3(\text{p-p}) \cdot [c_3(\text{HNO}_3) - c_1(\text{HNO}_3)]$$

$$V_2(\text{p-p}) = V_3(\text{p-p}) \cdot \frac{c_3(\text{HNO}_3) - c_1(\text{HNO}_3)}{c_2(\text{HNO}_3) - c_1(\text{HNO}_3)}$$

$$V_2(\text{p-p}) = 1 \text{ L} \cdot \frac{0,5 \text{ mol/L} - 0,25 \text{ mol/L}}{0,63 \text{ mol/L} - 0,25 \text{ mol/L}} = 657,89 \text{ mL}$$

$$V_1(\text{p-p}) = V_3(\text{p-p}) - V_2(\text{p-p}) = 1000 \text{ mL} - 657,89 \text{ mL} = 342,11 \text{ mL}$$

Пример 1.19:

При кој однос на волумените на почетниот раствор со количествена концентрација на растворената супстанца од 1,25 mol/L и додадената вода ќе се образуваат раствори во кои концентрацијата на растворената супстанца секогаш ќе изнесува 1,00 mol/L?

Решение:

$$c_1 = 1,25 \text{ mol/L}$$

$$c_2 = 1,00 \text{ mol/L}$$

$$V_1 : V(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$n_1 = n_2$$

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

Волуменот V_2 може да се запише како $V_1 + V(\text{H}_2\text{O})$, па според тоа изразот ќе го добие обликот:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot [V_1 + V(\text{H}_2\text{O})]$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_1 + c_2 \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_1 = c_2 \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$V_1 \cdot [c_1 - c_2] = c_2 \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$\frac{V_1}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{c_2}{c_1 - c_2}$$

Со замена на вредностите, се добива:

$$\frac{V_1}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,00 \text{ mol/L}}{1,25 \text{ mol/L} - 1,00 \text{ mol/L}}$$

$$V_1 : V(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 1$$

Сè додека волуменот на почетниот раствор и волуменот на вода се во однос 4 : 1, концентрацијата на добиениот раствор ќе биде 1,00 mol/L.

Пример 1.20:

При спектрофотометриско определување на Cu^{2+} во проба на бакарни спроводници е потребно да се подготви серија од стандардни раствори во кои масената концентрација на бакарот ќе изнесува 1, 2, 5, 10 и 15 mg/mL. Колкави волумени од стандардниот раствор на CuSO_4 со концентрација на бакарните јони од 50 mg/mL треба да се земат за да се подготват по 50 mL од секој раствор на стандардната серија?

Решение:

$$\gamma_1(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg/mL}$$

$$V_2(\text{p-p}) = 50 \text{ mL}$$

$$\gamma_{2,1} = 1 \text{ mg/mL}; \gamma_{2,2} = 2 \text{ mg/mL}; \gamma_{2,3} = 5 \text{ mg/mL}; \gamma_{2,4} = 10 \text{ mg/mL}; \gamma_{2,5} = 15 \text{ mg/mL}$$

$$V_{1,1}; V_{1,2}; V_{1,3}; V_{1,4}; V_{1,5} = ?$$

$$m_1 = m_2$$

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

$$V_1 = \frac{\gamma_2 \cdot V_2}{\gamma_1}$$

$$V_{1,1} = \frac{\gamma_{2,1} \cdot V_2}{\gamma_1} = \frac{1 \text{ mg/mL} \cdot 50 \text{ mL}}{50 \text{ mg/mL}} = 1 \text{ mL}$$

$$V_{1,2} = \frac{\gamma_{2,2} \cdot V_2}{\gamma_1} = \frac{2 \text{ mg/mL} \cdot 50 \text{ mL}}{50 \text{ mg/mL}} = 2 \text{ mL}$$

$$V_{1,3} = \frac{\gamma_{2,3} \cdot V_2}{\gamma_1} = \frac{5 \text{ mg/mL} \cdot 50 \text{ mL}}{50 \text{ mg/mL}} = 5 \text{ mL}$$

$$V_{1,4} = \frac{\gamma_{2,4} \cdot V_2}{\gamma_1} = \frac{10 \text{ mg/mL} \cdot 50 \text{ mL}}{50 \text{ mg/mL}} = 10 \text{ mL}$$

$$V_{1,5} = \frac{\gamma_{2,5} \cdot V_2}{\gamma_1} = \frac{15 \text{ mg/mL} \cdot 50 \text{ mL}}{50 \text{ mg/mL}} = 15 \text{ mL}$$

За да се подготват растворите со бараните концентрации, од стандардниот раствор на Cu^{2+} со масена концентрација од 50 mg/mL треба да се земат по 1, 2, 5, 10 и 15 mL, соодветно.

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

- 1.1. Секој разреден воден раствор има густина од околу $1,00 \text{ g/mL}$. Ако се претпостави дека растворот содржи 1 ppm растворена супстанца, да се изрази концентрацијата на растворената супстанца во g/L , g/mL и mg/L .
- 1.2. Концентрацијата на алканот $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ($282,55 \text{ g/mol}$) во примерок од дождовна вода е $0,200 \text{ ppb}$. Да се определи количествената концентрација на $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, ако се смета дека густината на дождовната вода е $1,00 \text{ g/mL}$.
- 1.3. Колку грама перхлорна киселина, HClO_4 ($100,46 \text{ g/mol}$), се содржани во $37,6 \text{ g}$ воден раствор на перхлорна киселина со масен удел $70,5 \%$? Колку грама вода содржи растворот?
- 1.4. Густината на воден раствор на перхлорна киселина ($100,46 \text{ g/mol}$) со масен удел од $70,5 \%$ е $1,67 \text{ g/mL}$. Колкава е масата, изразена во милиграми, на $1,000 \text{ L}$ раствор? Колку грама HClO_4 има во раствор од $1,000 \text{ L}$?
- 1.5. Густината на воден раствор на KI ($166,00 \text{ g/mol}$) со масен удел од $20,0 \%$ е $1,168 \text{ g/mL}$. Да се определи количествената концентрација на растворот.
- 1.6. Колкава е концентрацијата на раствор што се добива со мешање на 30 mL раствор на NaOH со концентрација $0,5 \text{ mol/L}$ со 120 mL вода?
- 1.7. Концентрацијата на глукоза, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($180,16 \text{ g/mol}$), во човечката крв варира од 80 mg/100 mL пред оброк до 120 mg/100 mL по оброк. Да се определи количествената концентрација на глукоза пред и по јадење.
- 1.8. Воден раствор на антифриз содржи $6,067 \text{ mol/L}$ етилен гликол, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($62,07 \text{ g/mol}$), и има густина $1,046 \text{ g/mL}$. Да се определи масата на $1,000 \text{ L}$ раствор, како и масата на етилен гликол во литар раствор.
- 1.9. Концентрацијата на натриум хлорид ($58,44 \text{ g/mol}$) во морската вода е $0,2400 \text{ mol/L}$. Колкав волумен морска вода е потребено да се земе за со испарување на водата да се добие $1,000 \text{ kg}$ сол?
- 1.10. Морските алги содржат $0,03 \%$ (w) јод. Колку килограми јод ($126,9 \text{ g/mol}$) можат да се екстрахираат од 5 тони алги?
- 1.11. Воден раствор со волумен $250,0 \text{ mL}$ содржи $45,10 \mu\text{g}$ од некој пестицид. Да се изрази концентрацијата на пестицидот во ppm .
- 1.12. Со растворање на $6,34 \text{ g}$ $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($277,85 \text{ g/mol}$) во вишок од вода е подготвен раствор со волумен од $2,000 \text{ L}$. Да се пресметаат:
 - A. количествената аналитичка концентрација на $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$ во овој раствор,
 - B. количествената концентрација на Cl^- ,

- C. ppm K^+ (39,1 g/mol).
- 1.13. Да се пресмета количествената аналитичка концентрација на сулфурната киселина во раствор добиен со:
- A. мешање на еднакви волумени вода и сулфурна киселина со концентрација 0,05 mol/L,
 - B. мешање на еднакви волумени сулфурна киселина со концентрација 0,02 mol/L и сулфурна киселина со концентрација 0,05 mol/L,
 - C. мешање на 30 mL раствор на бариум хидроксид со концентрација 0,1 mol/L и 20 mL раствор на сулфурна киселина со концентрација 0,2 mol/L.
- 1.14. Раствор на HNO_3 со волумен од 100 mL и концентрација 0,50 mol/L се меша со 400 mL раствор на $Ca(NO_3)_2$ со концентрација 0,25 mol/L. Да се пресмета количествената концентрација на секој вид јони присутни во смесата (H^+ , Ca^{2+} , NO_3^-).
- 1.15. Раствор на калиум нитрат со волумен од 15,0 mL е разреден до 125,0 mL. 25,0 mL од овој раствор се разредени до 1,00 L. Да се пресмета концентрацијата на почетниот раствор, ако концентрацијата на крајниот раствор е 0,00383 mol/L.
- 1.16. Колкава маса $PbCl_2$ (278,10 g/mol) се добива при мешање на 200 mL раствор кој содржи Pb^{2+} со концентрација од 0,125 mol/L со 400 mL раствор што содржи Cl^- со концентрација од 0,175 mol/L?
- 1.17. Точно 0,1120 g чист Na_2CO_3 (105,99 g/mol) е растворен во 100,0 mL раствор на $HClO_4$ со концентрација од 0,04971 mol/L.
- A. Да се определи масата (во mg) на ослободениот CO_2 (44,01 g/mol).
 - B. Колкава е количествената концентрација на реактантот кој е во вишок по завршување на реакцијата?
- 1.18. Да се определи масата на $MgNH_4PO_4$ (137,3 g/mol) што се исталожила кога 200,0 mL 1,000 % (m/V) раствор на $MgCl_2$ (95,2 g/mol) е третиран со 40,0 mL раствор на Na_3PO_4 со концентрација 0,1753 mol/L во присуство на вишок на NH_4^+ . Да се пресмета количествената концентрација на реактантот во вишок по завршувањето на таложењето. Равенката според која се одвива реакцијата е:
- $$MgCl_2 + Na_3PO_4 + NH_4^+ = MgNH_4PO_4 + NaCl$$
- 1.19. Концентрацијата на оловни јони во примерок на загадена вода (што содржи и нитратни јони) е определена со додавање на цврст натриум сулфат во точно 500 mL вода. Да се пресмета количествената концентрација на Pb^{2+} (изразена во $\mu mol/L$) ако за целосно таложење на Pb^{2+} во вид на $PbSO_4$ се потребни 0,0045 g чист Na_2SO_4 (142,04 g/mol).

- 1.20. Цитратен пуфер со волумен од 1,00 L е подготвен со мешање на 300 mL лимонска киселина со концентрација 0,15 mol/L и 700 mL натриум дихидрогенцитрат со концентрација 0,35 mol/L. Колкава е аналитичката концентрација на базата и на киселината во пуферот?
- 1.21. Примерок од руда е анализиран за содржина на Cu^{2+} на следниот начин: 1,25 g примерок руда е растворен во киселина и собран во колба од 250 mL, која е дополнета до ознаката со дестилирана вода. 20 mL од овој раствор се префрлени со пипета во колба од 50 mL и колбата е дополнета до ознаката со вода. При анализа на овој раствор е определено дека концентрацијата на Cu^{2+} е 4,62 $\mu\text{g/L}$. Да се определи масениот удел на Cu во рудата.
- 1.22. Концентрацијата на Cu^{2+} во отпадна вода што се исфрла од некој индустриски погон е определена гравиметриски со додавање на раствор на натриум сулфид во вишок во 0,800 L отпадна вода. Да се пресмета количествената концентрација на Cu^{2+} (63,546 g/mol) во водата ако масата на добиениот талог од бакар(II) сулфид (95,611 g/mol) изнесува 0,0177 g.
- 1.23. Таблета што се користи како антацид за неутрализација на киселините во желудникот содржи 750 mg калциум карбонат (100 g/mol). Најголем дел од желудочната киселина претставува раствор на хлороводородна киселина. Да се пресмета волуменот на желудочна киселина со $\text{pH} = 1$, кој би можел да се неутрализира со примена на една таблета. Добиената вредност да се спореди со нормалниот волумен на течност во желудникот кој обично е околу 100 mL.
- 1.24. Колкав волумен раствор на H_2SO_4 , изразен во mL, со концентрација на сулфурната киселина од 3,00 mol/L е потребен за целосно да изреагираат 4,35 g цврст $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (261,337 g/mol) со масен удел од 23,2 %? Да се смета дека другите 76,8 % се инертен материјал кој не стапува во реакција со H_2SO_4 .
- 1.25. Колку грама воден раствор на NaOH (40 g/mol) со масен удел од 0,491 % се потребни за да се обезбеди 50 % вишок од базата која би го растворила образуваниот талог по исталожување на алуминиумот од раствор со волумен од 25,0 mL, во кој концентрацијата на алуминиумовите јони е 0,0236 mol/L?
- 1.26. Да се опише како ќе се подготват следните раствори на соодветните цврсти супстанции со зададени количествени концентрации и удели.
- A. 2,00 L раствор на KOH (56,11 g/mol) со концентрација 0,150 mol/L.
 - B. 250 mL раствор на Na_2CO_3 (105,99 g/mol) со концентрација 0,0500 mol/L.
 - C. 500 mL раствор на AgNO_3 (169,87 g/mol) со концентрација 0,0650 mol/L.
 - D. 5,000 L раствор на KMnO_4 (158,03 g/mol) со концентрација 0,1500 mol/L.
 - E. 500 mL раствор на KH_2PO_4 (136,086 g/mol) со концентрација $8,74 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

- F. 2,00 L раствор на Mg^{2+} (24,3 g/mol) со концентрација 0,0150 mol/L на $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (203,211 g/mol).
- G. 1,000 L раствор на NaCl (58,44 g/mol) со концентрација 10,0 $\mu\text{mol/L}$.
- H. 500 mL раствор на K^+ (39,1 g/mol) со концентрација на K_2SO_4 (174,3 g/mol) од 600 ppm.
- I. 500,0 mL раствор на KCl (74,55 g/mol) со концентрација 1,000 mol/L, од супстанца со чистота од 93,00 %.
- J. 438,60 mL раствор на BaCl_2 (208,23 g/mol) со концентрација 0,1400 mol/L, од дихидрат на растворената супстанца.
- K. 200 mL, 1 % (m/V) воден раствор на CuSO_4 .
- L. 250 mL, 5 % (m/V) воден раствор на AgNO_3 .
- M. 600 mL, 3 % (m/V) воден раствор на BaCl_2 .
- 1.27. Да се опише како ќе се подготват следните раствори, поаѓајќи од раствори со поголеми вредности за количествените концентрации или масените удели:
- A. 100 mL раствор на HCl со концентрација 200 mmol/L од раствор на HCl со концентрација 2 mol/L.
- B. 4 L раствор на HClO_4 со концентрација 0,175 mol/L од раствор на HClO_4 со концентрација 8 mol/L.
- C. 500 mL раствор на NaOH со концентрација 0,315 mol/L од раствор со концентрацијата 1,25 mol/L.
- D. 100 mL раствор на HCl (36,46 g/mol) со концентрација $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L од раствор со концентрација 100 ppm.
- E. 1,000 kg раствор на HNO_3 со масен удел од 2,00 % од раствор во кој масениот удел е 62,00 %.
- F. 2 L раствор на мравска киселина со волуменски удел од 4 % од концентриран раствор на мравска киселина со масен удел од 99,8 %.
- 1.28. Да се опише како ќе се подготват следните раствори од комерцијални реагенси:
- A. 1,00 L раствор на HNO_3 (63,01 g/mol) со концентрација 1,00 mol/L од раствор на HNO_3 со $w = 67,0$ % и $\rho = 1,40$ g/mL.
- B. 1,50 L раствор на NaOH (40 g/mol) со концентрација 0,215 mol/L од раствор на NaOH со $w = 50,0$ % и $\rho = 1,525$ g/mL.
- C. 100 mL раствор на HCl (36,5 g/mol) со концентрација 3,00 mol/L од раствор на HCl со $w = 37,0$ % и $\rho = 1,19$ g/mL.
- D. 2,00 L раствор на HClO_4 (158,03 g/mol) со концентрација 0,120 mol/L од раствор на HClO_4 со $w = 60,0$ % и $\rho = 1,60$ g/mL.
- E. 500,0 mL раствор на H_2SO_4 (98,08 g/mol) со концентрација 0,250 mol/L од раствор на H_2SO_4 со $w = 21,8$ % и $\rho = 1,1539$ g/mL.

- F. 500 mL раствор на H_3PO_4 (98,00 g/mol) со концентрација 1,00 mol/L од раствор на H_3PO_4 со $w = 85,0\%$ и $\rho = 1,685$ g/mL.
- 1.29. Да се опише како ќе се подготви 50 mL раствор на оцетна киселина (56,1 g/mol) со удел 45 % (m/V), ако на располагање има два раствора, и тоа 60 % и 10 % (m/V) раствор на CH_3COOH . Да се смета дека густината на растворите е 1 g/mL.
- 1.30. Да се опише како ќе се подготви серија раствори со концентрации 1000, 500 и 100 ppm, поаѓајќи од концентриран раствор на амонијак (17,03 g/mol, $w = 28,0\%$ и $\rho = 0,899$ g/mL). Волуменот на секој раствор треба да биде 1,00 L.
- 1.31. Да се опише како од раствор со концентрација 1 mol/L ќе се подготви раствор со концентрација 0,01 mol/L. За подготовка на растворот на располагање има: колба од 10 mL, волуметриска пипета од 1 mL ($\pm 0,006$), градуирана пипета од 1 mL ($\pm 0,02$), автоматска пипета 10-100 μL ($\pm 0,15$). Кој волуметриски прибор е најсоодветно да се употреби?
- 1.32. Да се пресмета во колку грама вода треба да се растворот 100 g чист $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (252,18 g/mol) за да се добие раствор во кој масениот удел на Na_2SO_3 (126,04 g/mol) ќе биде 5 %.
- 1.33. На шише со концентриран воден раствор на сулфурна киселина е означено дека масениот удел е 98,0 %, а количествената концентрација 18,0 mol/L. Колкав волумен (изразен во mL) од концентрираниот раствор на сулфурна киселина треба да се разреди со вода за да се добие 1,000 L раствор на H_2SO_4 со концентрација 1,00 mol/L? Колкава е густината на концентрираната сулфурна киселина?
- 1.34. Од 6 g цврст KOH треба да се подготви раствор на KOH со масен удел 20 %. Колкав волумен вода (изразен во mL) треба да се додаде и колкав ќе биде волуменот на конечниот раствор ако неговата густината е 1,19 g/cm³? Да се смета дека цврстиот KOH е со чистота од 100 %.
- 1.35. За подготовка на некој примарен стандард со точно зададена концентрација е потребно да се извагаат 5,0000 g чиста и сува супстанца. Ако за подготовка на растворот наместо сува супстанца се земе комерцијално достапна, која има влага, загубата на масата при сушењето е 1,5 %. Колкава ќе биде разликата во концентрациите (односот) на потребната и добиената вредност ако за подготовка на растворот се земат 5,0000 g од супстанцата и се сушат до константна маса? Да се смета дека при пренесувањето на супстанцата од сатчето за вагање во волуметриската колба дополнително се загубени 0,0302 g од супстанцата.
- 1.36. Колкав е максималниот волумен на раствор на NaOCl со концентрација 0,25 mol/L кој може да се добие ако треба да се подготви со разредување на 1,00 L раствор на NaOCl со концентрација од 0,80 mol/L?

- 1.37. Препорачаната постапка за подготвување многу разреден раствор е преку серија разредувања наместо мерење на многу мал волумен од почетниот раствор. Проба со маса од 0,8214 g е растворена во вода и дополнета до конечен волумен од 500 mL. 2 mL од овој раствор се префрла во волуметриска колба од 1 L и се разредува до ознаката. Потоа 10 mL од разредениот раствор се префрла во колба од 250 mL и се разредува со вода до ознаката.
- A. Да се пресмета масената концентрација на крајниот раствор.
- B. Да се пресмета масата на KMnO_4 потребна за директно да се подготви овој раствор во волуметриска колба од 500 mL. Дали добиената маса може да се извага на аналитичка вага?
- C. Која од двете претходно опишани методи обезбедува помала несигурност?

Стаклен инвентар	Волумен (mL)	Грешка при мерењето (\pm mL)
Пипети		
	2	0,006
	10	0,02
Волуметриски колби		
	10	0,02
	250	0,12
	500	0,20
	1000	0,30

- 1.38. За некоја инструментална анализа требало да се подготви серија стандардни раствори на NaOH. За таа цел од комерцијален реагенс [30 % (w/w) и $\rho = 1,33 \text{ g/mL}$] (раствор А) прво е подготвен 500,00 mL основен раствор на NaOH (40 g/mol) со концентрација 0,100 mol/L. Потоа е подготвен растворот В со пипетирање на 10,00 mL од растворот А и разредување во волуметриска колба до 250,00 mL. Накрај е подготвен растворот С со пипетирање на 25,00 mL од растворот В и разредување во волуметриска колба до 100,00 mL. Да се објасни како е подготвен растворот А (да се направат и соодветните пресметки) и колкави се концентрациите на растворите В и С.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ГРЕШКИ

Некои лабораториски грешки се поочигледни од другите, но секое мерење е проследено со некоја грешка. Не постои начин да се измери „вистинската“ вредност на нешто. Најдоброто што може да се направи при дадена хемиска анализа е внимателно да се примени техниката која од искуство се покажала дека е сигурна. Повторувањето на еден метод на мерење неколку пати ја одредува прецизноста (репродуцибилноста) на мерењето. Ако резултатите од мерење на истото количество супстанца со различни методи се согласуваат едни со други, тогаш добиените резултати се поточни, што значи дека тие се близу до „вистинската“ вредност.

На пример, густината на некој минерал може да се определи преку мерење на неговата маса ($4,635 \pm 0,002 \text{ g}$) и волумен ($1,13 \pm 0,05 \text{ mL}$). Густината е однос на масата и волуменот, па според тоа таа е еднаква на $4,635 \text{ g} / 1,13 \text{ mL} = 4,1018 \text{ g/mL}$. Со оглед на тоа дека мерењето на масата и волуменот само по себе вклучува неодреденост од $\pm 0,002 \text{ g}$ и $\pm 0,05 \text{ mL}$, соодветно, се поставува прашањето колкава е неодреденоста при пресметување на густината? Одговорот на ова прашање следува понатаму во текстот.

2.1. Значајни цифри

Бројот на значајни цифри е минимален број цифри кои се потребни за да се напише определена вредност во научна нотација без да се загуби точноста. Бројот 138,7 има четири значајни цифри и може да се запише како $1,387 \cdot 10^2$. Ако се запише како $1,3870 \cdot 10^2$, тоа значи дека е позната и цифрата по бројот 7, што не е случај. Значи, бројот $1,3870 \cdot 10^2$ има пет значајни цифри.

Бројот $6,302 \cdot 10^{-6}$ има четири значајни цифри, бидејќи сите четири цифри се точно познати. Истиот број би можел да се запише и како 0,000 006 302, но и тогаш повторно ќе има четири значајни цифри. Нулите пред бројот 6 се само децимални места. Бројот 83 400 е двосмислен. Тој би можел да се прикаже на следниот начин:

8,34·10⁴ → **3** значајни цифри

8,340·10⁴ → **4** значајни цифри

8,340 0·10⁴ → **5** значајни цифри

Затоа, за да се означи точниот број значајни цифри, бројот 83 400 треба да се запише на еден од трите покажани начини, за да се наведе колку броеви всушност се познати со сигурност.

Нулата е значајна цифра кога се појавува (1) на средината од бројот или (2) на крајот на бројот десно од децималната запирка.

Значајните нули во броевите прикажани подолу се означени со здебелени букви во сина боја:

208

0,0**208**

0,2**08**

0,2**080**

Последната значајна цифра (таа што е најдесно) при секое квантитативно мерење секогаш има извесна неодреденост (неопределеност). Минималната вредност на таа неодреденост е ± 1 .

При читање на скалата на која било апаратура, треба да се прочита најмалата десетка од секоја поделка. Кај бирета од 50 mL која е градуирана по 0,1 mL, нивото треба да се чита најблиску до 0,01 mL. За линијар кој е калибриран во милиметри, проценетото најмало растојание кое може да се прочита е 0,1 mm.

Неодреденост постои кај секое квантитативно мерење, дури и кога инструментот има дигитален дисплеј и бројките не флукутираат. Кога дигитален pH-метар покажува pH-вредност од 4,21, неодреденоста е во цифрата 1 (а можеби дури и во цифрата 2).

Спротивно на ова, некои броеви се егзактни, со бесконечен број на незапишани значајни цифри. При пресметување на просечна висина на осум луѓе, сумата на висините (која претставува квантитативно мерење со некоја неодреденост) се дели со бројот 8. Тој број е егзактен, бидејќи не се $8,000 \pm 0,002$ луѓе! Затоа бројот 8 има бесконечен број значајни цифри.

2.1.1. Значајни цифри при математички операции

Колку значајни цифри треба да се задржат при изведување одредени математички операции со податоците кои се добиени од квантитативните мерења? Заокружувањето треба да се направи само на крајниот одговор (не на меѓурезултати), за да се избегне акумулирање на грешки кои од тоа би произлегле.

Собирање и одземање

Ако броевите кои се собираат или одземаат имаат ист број децимални места по запирката, тогаш и резултатот има ист број децимални места како и поединечните броеви:

$$\begin{array}{r} 1,463 \cdot 10^{-5} \\ + 5,256 \cdot 10^{-5} \\ \hline 6,719 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Бројот на децимални места во конечниот резултат може да биде еднаков или помал од бројот на децимални места од поединечните мерења.

$$\begin{array}{r} 4,525 \\ + 7,163 \\ \hline 11,688 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 8,29 \cdot 10^{12} \\ - 4,87 \cdot 10^{12} \\ \hline 3,42 \cdot 10^{12} \end{array}$$

Ако броевите кои се собираат имаат различен број децимални места, тогаш збирот ќе има онолку значајни цифри колку и собирокот со најмалку децимални места.

На пример, релативната молекулска маса на KrF_2 е позната само до трета децимала, бидејќи атомската маса на Kr е позната само до трета децимала.

$$\begin{array}{r}
 18,998\ 403\ 2 \quad (F) \\
 18,998\ 403\ 2 \quad (F) \\
 + \quad 83,798 \quad (Kr) \\
 \hline
 121,794\ 806\ 4 \\
 \underbrace{\hspace{10em}} \\
 \text{не се значајни}
 \end{array}$$

Бројот 121,794 806 4 треба да се заокружи на 121,795 како конечен одговор.

При собирање и одземање на броеви кои се изразени во научна нотација, прво е потребно сите броеви да се изразат со ист експонент:

$$\begin{array}{r}
 1,632 \cdot 10^5 \\
 + \quad 4,107 \cdot 10^3 \\
 + \quad 0,984 \cdot 10^6 \\
 \hline
 \end{array}
 \rightarrow
 \begin{array}{r}
 1,632 \cdot 10^5 \\
 + \quad 0,041\ 07 \cdot 10^5 \\
 + \quad 9,84 \cdot 10^5 \\
 \hline
 11,51 \cdot 10^5
 \end{array}$$

Сумата 11,513 07 се заокружува на 11,51, бидејќи бројот 9,84 не ограничува на две децимани места кога сите броеви се изразени на степен 10^5 .

Множење и делење

При множење и делење конечниот резултат има онолку значајни цифри колку оној број кој има најмал број значајни цифри, независно од експонентот ако бројот е изразен во научна нотација.

$$\begin{array}{r}
 3,26 \cdot 10^{-7} \\
 \times \quad 1,78 \\
 \hline
 5,80 \cdot 10^{-7}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{r}
 4,317\ 9 \cdot 10^{12} \\
 \times \quad 3,6 \cdot 10^{-19} \\
 \hline
 1,6 \cdot 10^{-6}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{r}
 34,60 \\
 \div \quad 2,462\ 87 \\
 \hline
 14,05
 \end{array}$$

Логаритмирање и антилогаритмирање

При логаритмирање на некој број по децималната запирка се задржуваат онолку цифри колку што има значајни цифри во оригиналниот број, додека при антилогаритмирање во резултатот се задржуваат онолку цифри колку што има цифри по децималната запирка во оригиналниот број.

Примери:

3 цифри: $\log 227 = 2,356$ $\log 2,27 \cdot 10^{-4} = -3,644$

2 цифри: $\text{antilog}(-5,18) = 10^{-5,18} = 6,6 \cdot 10^{-6}$

$\log 0,001\ 358 = -2,867\ 1$

$\text{antilog } 5,25 = 1,8 \cdot 10^5$

$\log 1\ 358 = 3,132\ 9$

$10^{5,25} = 1,8 \cdot 10^5$

$\log 4,5 = 0,65$

$10^{-3,150} = 7,08 \cdot 10^{-4}$

2.2. Типови грешки

Секое мерење има определена неодреденост која е резултат на спроведувањето на анализа и се нарекува експериментална грешка. Како резултат на тоа, експерименталните грешки се карактеризираат како систематски или случајни.

Систематските грешки се нарекуваат и определени грешки кои можат да произлегуваат од некој недостаток или ограничување на опремата, но и од тоа како е осмислен експериментот. Ако експериментот се повтори повеќе пати, грешката се репродуцира. Во принцип, овој тип грешки може да се открие и коригира, иако често тоа може и да не е едноставно.

Случајните грешки се нарекуваат и неодредени грешки и произлегуваат од ефектите на неконтролирани променливи во мерењето. Случајните грешки имаат еднакви шанси да бидат позитивни или негативни. Секогаш се присутни и не може да се избегнат. Токму поради овој вид грешки е неопходно да се прават повеќе мерења и добиените резултати соодветно да се обработат.

2.2.1. Точност и прецизност

Точноста опишува колку измерената вредност е блиска до „вистинската“. Точноста се определува преку мерките за централна тенденција: средна вредност и медијана. Од друга страна пак, прецизноста претставува мерка за расеаноста на податоците околу централната вредност и може да биде изразена како ранг, стандардна девијација или варијанца. Таа се дели на две категории: повторливост и репродуцибилност. Повторливоста претставува прецизност добиена кога сите мерења се направени од еден аналитичар во текот на даден период од изведување на лабораториската работа, со користење на исти раствори и иста лабораториска опрема. Репродуцибилноста, од друга страна, претставува прецизност добиена под различни услови, вклучувајќи работа на повеќе аналитичари, или пак етапно изведување на лабораториската работа од еден аналитичар. Со оглед на тоа што репродуцибилноста вклучува повеќе можности за варијабилност во податоците, репродуцибилноста на податоците не може да биде подобра од повторливоста.

Пример 2.1:

Во табелата се дадени податоците добиени при мерење на концентрацијата на Zn^{2+} во примероци морска вода.

Примерок	1	2	3	4	5	6	7
$\gamma(Zn^{2+})/\rho_{ppb}$	0,580	0,594	0,507	0,556	0,512	0,574	0,598

- A. Колкава е средната вредност на резултатите од мерењата?
- B. Колкава е медијаната на резултатите од мерењата?
- C. Да се пресмета рангот на резултатите од мерењата.

- D. Да се пресметаат стандардната девијација, релативната стандардна девијација, како и процентот на релативната стандардна девијација за резултатите од мерењата.
- E. Да се пресмета варијанцата за резултатите од мерењата.

Решение:

- A. За да се пресмета средната вредност, прво треба да се пресмета збирот на сите мерења и да се подели со бројот на мерењата.

$$0,580 + 0,594 + 0,507 + 0,556 + 0,512 + 0,574 + 0,598 = 3,921$$

$$\bar{x} = \frac{3,921}{7} = 0,560 \text{ ppb}$$

- B. За да се определи медијаната, треба да се подредат податоците по вредност, од најмалата кон најголемата.

$$0,507 \quad 0,512 \quad 0,556 \quad 0,574 \quad 0,580 \quad 0,594 \quad 0,598$$

Кога вкупниот број мерења е седум, медијаната претставува четвртата вредност во подреденото множество податоци и изнесува 0,574 ppb.

- C. Рангот дава информација за опсегот во кој се наоѓаат резултатите од мерењата во едно множество податоци, но не дава информација за распределбата на поединечните мерења. Рангот на резултатите од добиените мерења претставува разлика помеѓу најголемата и најмалата вредност: 0,598 ppb и 0,507 ppb.

$$w = 0,598 \text{ ppb} - 0,507 \text{ ppb} = 0,091 \text{ ppb}$$

- D. За пресметување на стандардната девијација се користи следниот израз:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Затоа е потребно да се пресмета разликата помеѓу средната вредност и секое поединечно мерење, да се пресмета квадратот на секоја од разликите и да се соберат разликите.

$$(0,580 - 0,560)^2 = (+0,020)^2 = 0,000400$$

$$(0,594 - 0,560)^2 = (+0,034)^2 = 0,001156$$

$$(0,507 - 0,560)^2 = (-0,053)^2 = 0,002809$$

$$(0,556 - 0,560)^2 = (-0,004)^2 = 0,000016$$

$$(0,512 - 0,560)^2 = (-0,048)^2 = 0,002304$$

$$(0,574 - 0,560)^2 = (+0,014)^2 = 0,000196$$

$$(0,598 - 0,560)^2 = (+0,038)^2 = 0,001444$$

$$s = \sqrt{\frac{0,008325}{7-1}} = 0,037$$

Релативната стандардна девијација и процентите на релативната стандардна девијација изнесуваат:

$$s_r = \frac{0,037}{0,560} = 0,067$$

$$s_r(\%) = 0,067 \cdot 100 \% = 6,7 \%$$

Е. Варијанцата се пресметува како квадрат од стандардната девијација и за извршените мерења има вредност:

$$s^2 = (0,037)^2 = 0,001369.$$

Пример 2.2:

Содржината на жива е анализирана во примероци риба преку апсорпција на зрачење на гасовита елементарна жива. Да се пресмета вкупната стандардна девијација на методата базирана на добиените податоци.

Примерок	Бр. на мерења	$\gamma(\text{Hg}^{2+})/\text{ppm}$	\bar{x}
1	3	1,80; 1,58; 1,64	1,673
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015
3	2	3,13; 3,35	3,240
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,89; 1,95	2,018
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130

Решение:

За да се пресмета вкупната стандардна девијација, прво треба да се пресметаат поединечните девијации на секое множество, т.е. на секој примерок одделно.

Примерок бр. 1: 3 мерења: 1,80; 1,58; 1,64, $\bar{x} = 1,673$, $N_1 = 3$

$$\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0258$$

Примерок бр. 2: 4 мерења: 0,96; 0,98; 1,02; 1,10, $\bar{x} = 1,015$, $N_2 = 4$

$$\sum_{i=1}^{N_2} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0115$$

Примерок бр. 3: 2 мерења: 3,13; 3,35, $\bar{x} = 3,240$, $N_3 = 2$

$$\sum_{i=1}^{N_3} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0242$$

Примерок бр. 4: 6 мерења: 2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,89; 1,95, $\bar{x} = 2,018$, $N_4 = 6$

$$\sum_{i=1}^{N_4} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0611$$

Примерок бр. 5: 4 мерења: 0,57; 0,58; 0,64; 0,49, $\bar{x} = 0,570$, $N_5 = 4$

$$\sum_{i=1}^{N_5} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0114$$

Примерок бр. 6: 5 мерења: 2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44, $\bar{x} = 2,482$, $N_6 = 5$

$$\sum_{i=1}^{N_6} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0685$$

Примерок бр. 7: 4 мерења: 1,11; 1,15; 1,22; 1,04, $\bar{x} = 1,130$, $N_7 = 4$

$$\sum_{i=1}^{N_7} (x_i - \bar{x})^2 = 0,0170$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{N_3} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{N_4} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{N_5} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{N_6} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{N_7} (x_i - \bar{x})^2}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 - 7}}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,0242 + 0,0611 + 0,258 + 0,0115 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28 - 7}} = 0,101 \text{ ppm}$$

2.2.2. Апсолутна и релативна неодреденост (или несигурност)

Аналитичарите прават разлика помеѓу поимите грешка и несигурност (или неодреденост). Грешка претставува разлика помеѓу некое мерење или резултат и вистинската вредност. Со други зборови, грешката е мера за вградената разлика од вистинската вредност. Несигурноста го покажува опсегот на можни вредности од мерењето, односно резултати.

Апсолутната неодреденост ги изразува границите кои се поврзани со мерењето. Ако проценетата неодреденост при читање на калибрирана бирета изнесува $\pm 0,02 \text{ mL}$, велиме дека $\pm 0,02 \text{ mL}$ е апсолутна неодреденост поврзана со читањето од биретата. Неодреденост од $\pm 0,02 \text{ mL}$ значи дека кога прочитаната вредност е $15,25 \text{ mL}$, вистинската вредност би можела да биде помеѓу $15,23$ и $15,27 \text{ mL}$.

Релативната неодреденост ја споредува големината на апсолутната неодреденост со големината од мерењето. Кога прочитаната вредност на биретата изнесува $15,25 \pm 0,02$ mL, релативната неодреденост е:

$$\text{релативна неодреденост} = \frac{0,02 \text{ mL}}{15,25 \text{ mL}} = 0,001$$

или, изразено во проценти, $0,001 \cdot 100 = 0,1$ %.

2.2.2.1. Пренесување на неодреденоста при случајни грешки

Многу често се изведуваат математички операции на вредностите од мерењата кои во себе содржат одредена несигурност. Притоа неодреденоста на резултатот не може да се прикаже едноставно како сума на поединечните неодредености, бидејќи некои од нив се позитивни, а други негативни и може да дојде до нивно меѓусебно поништување.

Собирање и одземање

Ако треба да се соберат и одземат три броја од кои секој во себе содржи одреден тип неодреденост означена со e_1 , e_2 и e_3 , на пример:

$$\begin{array}{r} 1,76 (\pm 0,03) \leftarrow e_1 \\ + 1,89 (\pm 0,02) \leftarrow e_2 \\ - 0,59 (\pm 0,02) \leftarrow e_3 \\ \hline 3,06 (\pm e_4) \end{array}$$

вредноста на резултатот е 3,06. Но колкава е неодреденоста e_4 која е поврзана со тој резултат?

При собирање и одземање, неодреденоста на резултатот се добива од неодреденостите на поединечните вредности со примена на изразот:

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2}.$$

Според тоа, за неодреденоста на збирот од претходните вредности се добива:

$$e_4 = \sqrt{(0,03)^2 + (0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,04_1.$$

Апсолутната неодреденост e_4 е $\pm 0,04$ и одговорот е $3,06 \pm 0,04$. Иако неодреденоста има само една значајна цифра, на почетокот се запишува како $0,04_1$ поради тоа што, ако бројката се користи понатаму во други пресметки, би можело да настанат грешки кои би потекнале од заокружување на меѓурезултатите. Со цел да се означи дека бројот 1 во $0,04_1$ не е значаен, тој е напишан помал.

Релативната неодреденост во проценти е:

$$\frac{0,04_1}{3,06} \cdot 100 = 1,3 \text{ \%}.$$

Бројот 3 во 1,3 % не е значаен. Значи, резултатите со примена на бројот на значајни цифри се:

$$\begin{array}{ll} 3,06 (\pm 0,04) & \text{(апсолутна неодреденост)} \\ 3,06 (\pm 1 \%) & \text{(релативна неодреденост)} \end{array}$$

При собирање и одземање се користат апсолутни неодредености!

Пример 2.3:

Испуштениот волумен од бирета е разлика помеѓу крајното и почетното прочитување на волуменот. Некој студент требало да изведе одредена титрација, при што за почетен волумен прочитал вредност од 0,05 mL, додека за краен волумен 17,88 mL. Ако неодреденоста и на двете прочитувања е $\pm 0,02$ mL, колкава е апсолутната неодреденост на испуштениот волумен?

Решение:

Бидејќи станува збор за математичка операција одземање (разлика на волумените), неодреденоста на испуштениот волумен се пресметува од апсолутните вредности за неодреденоста на биретата која е пропишана од производителот.

$$\begin{array}{r} 17,88 (\pm 0,02) \leftarrow e_1 \\ - 0,05 (\pm 0,02) \leftarrow e_2 \\ \hline 17,83 (\pm e_3) \end{array}$$

$$e_3 = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028 \approx 0,03$$

Неодреденоста на испуштениот волумен е 0,03 mL.

Множење и делење

При множење и делење прво треба сите неодредености да се претворат во релативни неодредености изразени во проценти. Вкупната неодреденост при овие математички операции се пресметува според изразот:

$$\% e_4 = \sqrt{(\% e_1)^2 + (\% e_2)^2 + (\% e_3)^2}.$$

На пример, за операцијата:

$$\frac{1,76 (\pm 0,03) \cdot 1,89 (\pm 0,02)}{0,59 (\pm 0,02)} = 5,64 \pm e_4$$

прво сите апсолутни неодредености треба да се претворат во релативни неодредености изразени во проценти:

$$\frac{1,76 (\pm 1,7 \%) \cdot 1,89 (\pm 1,1 \%) }{0,59 (\pm 3,4 \%) } = 5,64 \pm \% e_4,$$

и потоа се наоѓа релативната неодреденост на резултатот изразена во проценти:

$$\% e_4 = \sqrt{(1,7)^2 + (1,1)^2 + (3,4)^2} = 4,0 \%$$

Одговорот е $5,64 (\pm 4,0 \%)$.

За релативната неодреденост изразена во проценти да се претвори во апсолутна неодреденост е потребно да се најдат $4,0 \%$ од добиениот резултат:

$$4,0 \% \cdot 5,64 = 0,040 \cdot 5,64 = 0,23$$

Одговорот е $5,64 (\pm 0,23)$.

Конечниот одговор е:

$$5,6 (\pm 0,2) \quad (\text{апсолутна неодреденост})$$

$$5,6 (\pm 4 \%) \quad (\text{релативна неодреденост})$$

Еден од членовите во изразот, $0,59$, го лимитира одговорот на две значајни цифри.

Мешани операции

Во одредени изрази, кога треба да се пресмета неодреденоста, има математички операции кои вклучуваат комбинации од собирање и/или одземање и множење и/или делење. *На пример*, да се определи неодреденоста на резултатот при следната операција:

$$\frac{[1,76 (\pm 0,03) - 0,059 (\pm 0,02)]}{1,89 (\pm 0,02)} = 0,619 \pm ?$$

Прво треба да се најде апсолутната неодреденост на разликата од двата броја кои се во броителот. Така:

$$1,76 (\pm 0,03) - 0,059 (\pm 0,02) = 1,17 (\pm 0,036),$$

бидејќи $\sqrt{(0,03)^2 + (0,02)^2} = 0,036$.

Потоа сите апсолутни вредности за неодреденостите се претвораат во релативни неодредености изразени во проценти. Така:

$$\frac{1,17 (\pm 0,036)}{1,89 (\pm 0,02)} = \frac{1,17 (\pm 3,1 \%) }{1,89 (\pm 1,1 \%) } = 0,619 \pm (\pm 3,3 \%),$$

бидејќи $\sqrt{(3,1 \%)^2 + (1,1 \%)^2} = 3,3 \%$.

Релативната неодреденост изразена во проценти е $3,3 \%$, додека апсолутната неодреденост е $0,033 \cdot 0,619 = 0,020$.

Конечниот одговор треба да се запише како:

$$0,619 (\pm 0,02_0) \quad (\text{апсолутна неодреденост})$$

$$0,619 (\pm 3,3 \%) \quad (\text{релативна неодреденост})$$

Бидејќи резултатот мора да се заокружи на две децимали, неодреденоста се заокружува на 0,01.

$$0,62 (\pm 0,02) \quad (\text{апсолутна неодреденост})$$

$$0,62 (\pm 3 \%) \quad (\text{релативна неодреденост})$$

Пример 2.4:

Во лабораторија некој студент подготвувал воден раствор на NH_3 со концентрација од $0,250 \text{ mol/L}$. Растворот го подготвил така што во колба од $500,0 (\pm 0,2) \text{ mL}$ испипетирал $8,45 (\pm 0,04) \text{ mL}$ раствор на комерцијален реагенс на амонијак со $w = 28,0 (\pm 0,5) \%$ и $\rho = 0,899 (\pm 0,003) \text{ g/mL}$. Да се пресмета неодреденоста во концентрацијата од $0,250 \text{ mol/L}$.

Релативната неодреденост на моларната маса на NH_3 ($17,0305 \text{ g/mol}$) е незначителна во споредба со другите неодредености и затоа може да се занемари.

Решение:

За да се пресмета неодреденоста во количествената концентрација, треба прво да се определи неодреденоста на количеството во колбата од $500,0 \text{ mL}$. Концентрираниот раствор содржи $0,899 (\pm 0,003) \text{ g}$ на NH_3 на секој милилитар раствор. Од масениот удел се добива дека реагенсот содржи $0,280 (\pm 0,005) \text{ g}$ NH_3 на грам раствор. Во текот на пресметката секогаш се задржуваат поголем број цифри и заокружувањето на значајни цифри се прави на крај.

Грама на NH_3 на mL во концентрираниот реагенс има:

$$\text{g} (\text{NH}_3)/\text{mL} = 0,899 (\pm 0,003) \text{ g (p-p)}/\text{mL} \cdot 0,280 (\pm 0,005) \text{ g} (\text{NH}_3)/\text{g (p-p)}$$

$$\text{g} (\text{NH}_3)/\text{mL} = 0,899 (\pm 0,334 \%) \text{ g (p-p)}/\text{mL} \cdot 0,280 (\pm 1,79 \%) \text{ g} (\text{NH}_3)/\text{g (p-p)}$$

$$\text{g} (\text{NH}_3)/\text{mL} = 0,2517 (\pm 1,82 \%)$$

$$\text{бидејќи } \sqrt{(0,334 \%)^2 + (1,79 \%)^2} = 1,82 \%$$

Сега треба да се најде количеството на амонијак во $8,45 (\pm 0,04) \text{ mL}$ концентриран реагенс. Релативната неодреденост на волуменот е $0,04/8,45 = 0,473 \%$.

$$\begin{aligned} \text{mol} (\text{NH}_3) &= \frac{0,2517 (\pm 1,82 \%) \text{ g} (\text{NH}_3)/\text{mL} \cdot 8,45 (\pm 0,473 \%) \text{ mL}}{17,0305 (\pm 0 \%) \text{ g} (\text{NH}_3)/\text{mol}} \\ &= 0,1249 (\pm 1,88 \%) \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{бидејќи } \sqrt{(1,82 \%)^2 + (0,473 \%)^2} = 1,88 \%$$

Ова количество амонијак е разредено до 0,500 0 ($\pm 0,000 2$) L. Релативната неодреденост на конечниот волумен е $0,000 2/0,500 0 = 0,04 \%$. Количествената концентрација е:

$$\text{mol (NH}_3\text{)/L} = \frac{0,124 9 (\pm 1,88 \%) \text{ mol}}{0,500 0 (\pm 0,04 \%) \text{ L}} = 0,249 8 (\pm 1,88 \%) \text{ mol/L}$$

бидејќи $\sqrt{(1,88 \%)^2 + (0,04 \%)^2} = 1,88 \%$.

Апсолутната неодреденост е 1,88 % од 0,249 8 mol/L = 0,004 7 mol/L. Концентрацијата е позната до трета децимала, па неодреденоста треба да се заокружи на трета децимала:

$$[\text{NH}_3] = 0,250 (\pm 0,005) \text{ mol/L}$$

Во табелата 1 се дадени математички равенки со кои може да се пресмета неодреденоста при различни математички операции.

Табела 1. Сумирање на правилата за пренесување на несигурноста.

Функција	Неодреденост	Функција ^a	Неодреденост ^b
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = x^a$	$\% e_y = a \% e_x$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = \log x$	$e_y = \frac{1}{\ln 10} \frac{e_x}{x} \approx 0,434 29 \frac{e_x}{x}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\% e_y = \sqrt{\% e_{x_1}^2 + \% e_{x_2}^2}$	$y = \ln x$	$e_y = \frac{e_x}{x}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\% e_y = \sqrt{\% e_{x_1}^2 + \% e_{x_2}^2}$	$y = 10^x$	$\frac{e_y}{y} = (\ln 10) e_x \approx 2,302 6 e_x$
		$y = e^x$	$\frac{e_y}{y} = e_x$

^a x претставува променлива, додека a претставува константа која нема неодреденост.

^b e_x/x е релативна грешка на x , додека $\% e_x \in 100 \cdot e_x/x$

Пример 2.5:

Некој раствор има рН-вредност $5,21 \pm 0,03$. Да се пресмета концентрацијата на водородни јони и нејзината неодреденост.

Решение:

Ако $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, тогаш $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$ и $10^{\log[\text{H}^+]} = 10^{-\text{pH}}$. Но, $10^{\log[\text{H}^+]} = [\text{H}^+]$. Тогаш треба да се најде неодреденоста за релацијата:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-(5,21 \pm 0,03)}$$

Според табелата дадена погоре, релевантната функција е $y = 10^x$, каде $y = [\text{H}^+]$ и $x = -(5,21 \pm 0,03)$. За $y = 10^x$ според табелата се добива $e_y/y = 2,302 6 e_x$.

$$\frac{e_y}{y} = 2,302 6 e_x = (2,302 6)(0,03) = 0,069 1$$

Релативната неодреденост на y ($= e_y/y$) е 0,069 1. Така, $y = 10^{-5,21} = 6,17 \cdot 10^{-6}$, па се добива:

$$\frac{e_y}{y} = \frac{e_y}{6,17 \cdot 10^{-6}} = 0,069 \text{ 1} \rightarrow e_y = 4,26 \cdot 10^{-7}.$$

Концентрацијата на H^+ е $6,17 (\pm 0,426) \cdot 10^{-6} = 6,2 (\pm 0,4) \cdot 10^{-6}$. Неодреденост од 0,03 во pH дава неодреденост од 7 % во $[\text{H}^+]$.

2.2.2.2. Пренесување на неодреденоста при систематски грешки

Систематските грешки постојат во одредени ситуации, но тие треба да се третираат различно од случајните грешки при изведување на одредени математички операции.

Колкава е неодреденоста на моларната маса на O_2 ? Релативната атомска маса на кислород A_r е $15,999 \text{ 4} \pm 0,000 \text{ 3}$. Неодреденоста на A_r не се должи на случајна грешка. Неодреденоста главно потекнува од изотопските варијации кај различни примероци кои содржат кислород. Така кислород од некој извор би можел да има просечна атомска маса $15,999 \text{ 1}$, додека кислород од друг извор би можел да има атомска маса $15,999 \text{ 7}$. Атомската маса на кислород кај различни реагенси има одредена систематска грешка. Би можело таа да биде релативно константна, $15,999 \text{ 7}$, или $15,999 \text{ 1}$, или која било друга вредност помеѓу нив, со сосема мало случајно варирање околу средната вредност.

Ако вистинската вредност на A_r е $15,999 \text{ 7}$, тогаш моларната маса на O_2 е $2 \cdot 15,999 \text{ 7} = 31,999 \text{ 4 g/mol}$. Ако, пак, е $15,999 \text{ 1}$, тогаш $M(\text{O}_2)$ е $2 \cdot 15,999 \text{ 1} = 31,998 \text{ 2 g/mol}$. Вредноста на $M_r(\text{O}_2)$ е приближно во опсег од $31,998 \text{ 8} \pm 0,000 \text{ 6}$. Неодреденоста во масата на n атоми е $n \cdot$ (неодреденоста на еден атом) $= 2 \cdot (\pm 0,000 \text{ 3}) = \pm 0,000 \text{ 6}$. Неодреденоста не се пресметува како $\pm \sqrt{0,0003^2 + 0,0003^2} = \pm 0,0004_2$. За систематски неодредености се собираат неодреденостите на секој член во сумата или разликата.

Пример 2.6:

Да се пресмета неодреденоста на релативната молекулска маса на C_2H_4 .

Решение:

$$\begin{array}{rcll} 2\text{C}: & 2(12,010 \text{ 7} \pm 0,000 \text{ 8}) & = & 24,021 \text{ 4} \pm 0,001 \text{ 6} \quad \leftarrow 2 \cdot 0,000 \text{ 8} \\ 4\text{H} & 4(1,00794 \pm 0,000 \text{ 07}) & = & 4,031 \text{ 76} \pm 0,000 \text{ 28} \quad \leftarrow 4 \cdot 0,000 \text{ 07} \\ & & & \hline & & & 28,053 \quad \pm ? \end{array}$$

Иако станува збор за систематска грешка, за да се определи неодреденоста во сумата на масите $2\text{C} + 4\text{H}$, се применува изразот кој се користи кај случајни грешки:

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2}$$

бидејќи неодреденостите на релативните атомски маси за C и H се независни една од друга. Едната може да биде позитивна, а другата негативна.

Според тоа, релативната моларна маса на C_2H_4 е:

$$28,05316 \pm \sqrt{0,0016^2 + 0,00028^2}$$
$$28,05316 \pm 0,0016$$
$$28,053 \pm 0,002$$

Пример 2.7:

Пипета од 25 mL од А класа е сертифицирана од производителот дека може да испушта волумен од $25,00 \pm 0,03$ mL. Волуменот кој се испушта е репродуктивен, но може да биде во опсег од 24,97 до 25,03 mL. Разликата помеѓу 25,00 mL и вистинскиот волумен е систематска грешка. Таа е секогаш иста, иако постои одредена веројатност и за случајна грешка. Точноста на пипетата може да се провери со мерење на масата на вода која ја испушта. Проверката ја елиминира систематската грешка, бидејќи се знае дека пипетата секогаш испушта $24,991 \pm 0,006$ mL. Таа неодреденост од 0,006 mL е случајна грешка.

Ако се користи четири пати непроверена пипета од 25 mL од А класа за да се префрлат вкупно 100 mL, колкава е неодреденоста во измерениот волумен? Бидејќи неодреденоста е систематска грешка, во вкупниот волумен се собира и е еднаква на:

$$\pm 4 \cdot 0,03 = \pm 0,12, \text{ а не } \pm \sqrt{0,03^2 + 0,03^2 + 0,03^2 + 0,03^2} = \pm 0,06 \text{ mL}$$

Проверката на пипетата ја зголемува точноста. Под претпоставка дека со проверена пипета која испушта среден волумен од 24,991 mL со стандардна девијација од $\pm 0,006$ mL се испуштаат аликвоти од 25 mL четири пати, испуштениот волумен е $4 \cdot 24,991 = 99,964$ mL и неодреденоста е $\pm \sqrt{0,006^2 + 0,006^2 + 0,006^2 + 0,006^2} = \pm 0,012$ mL.

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

2.1. Колку значајни цифри имаат следните броеви: 1,903; 0,03910; $1,40 \cdot 10^4$?

2.2. Да се запише секој резултат со точен број на значајни цифри:

A. $1,021 + 2,69 = 3,711$

B. $12,3 - 1,63 = 10,67$

C. $4,34 \cdot 9,2 = 39,928$

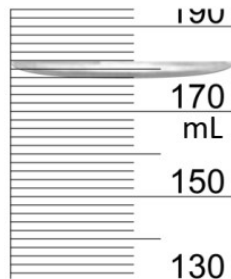
D. $0,0602 \div (2,113 \cdot 10^4) = 2,84903 \cdot 10^{-6}$

E. $\log(4,218 \cdot 10^{12}) = ?$

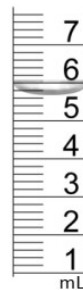
F. $\text{antilog}(-3,22) = ?$

G. $10^{2,384} = ?$

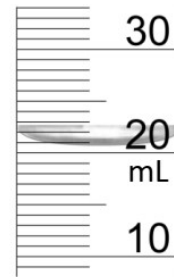
2.3. Да се прочита вредноста на секој од измерените волумени и да се определи бројот на значајни цифри.



A



B



C

2.4. За секоја подвлечена цифра да се определи дали е значајна или не.

A. 3035 m B. 3,007 km

C. 0,074 mm D. 6,10 °C

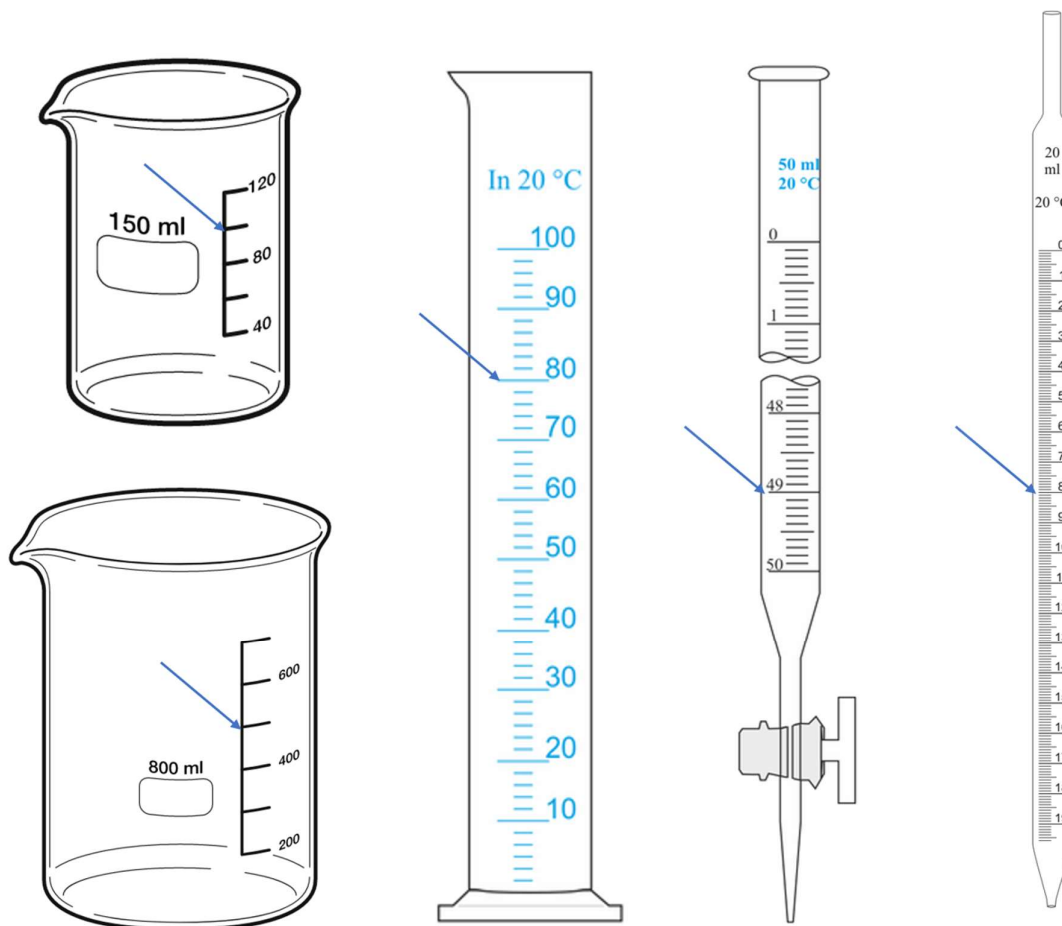
E. 5050 s F. 821,0 g

G. 1,50 L H. 0,560 g

2.5. Бројот 480 да се запише во научна нотација и да се прикаже со една, две и три значајни цифри.

2.6. Колку значајни цифри имаат следните броеви: 10,78; 6,78 и 0,78? Ако овие цифри се однесуваат на pH-вредности, со колку значајни цифри може да се прикажат вредностите за $[H^+]$? Објасни.

2.7. На прикажаните лабораториски садови да се прочита вредноста за волуменот означена со стрелка и да се дискутира бројот на значајни цифри и неодреденоста.



2.8. Некој студент имал задача да направи мерења на масата на различни супстанции, при што ги добил следните резултати:

I. 198,3065 g

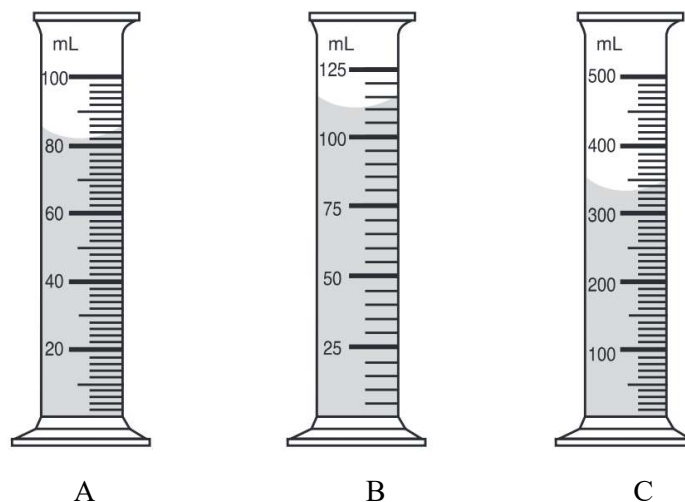
II. 2,040 g

III. 100,0000 g

IV. 95,8 g

- A. Да се објасни дали мерењата се изведени со ист или различен тип вага. За каков тип вага/ваги станува збор?
- B. Која/кои цифри се сигурни (точно познати), а која/кои несигурни (проценети)?
- C. За секоја од овие вредности да се определат:
- значајни цифри,
 - апсолутна неодреденост,
 - релативна неодреденост.
- D. Која/кои од измерените супстанции се измерени со најголема точност за масата?

- 2.9. Волуменот на три течности е измерен со три различни мензури (А, В и С). Резултатите од мерењето се прикажани на сликата:



- A. Да се прочита вредноста на волуменот на течност измерена со мензурата А, мензурата В и мензурата С. Која/кои цифри се сигурни (точно познати), а која/кои несигурни (проценети)?
- B. За секое од овие три мерења да се определат:
- I. значајни цифри,
 - II. апсолутна и релативна неодреденост.
- C. Со која мензура може поточно да се определи вредноста на измерениот волумен?
- 2.10. Да се запишат вредностите на релативните молекулски маси на BaF_2 и $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ со соодветен број значајни цифри. Да се искористи Периодниот систем на елементите за да се прочитаат релативните атомски маси на елементите.
- 2.11. За определување на содржината на калциум во вода за пиење е користена методата на атомска апсорпциона спектроскопија. За една иста проба се добиени следните вредности: 30,080; 30,094; 30,107; 30,056; 30,112; 30,174 и 30,198 ppm. Врз основа на добиените податоци да се определат: средна вредност, медијана, ранг, стандардна девијација, коефициент на варијација и варијанца.
- 2.12. Подолу се дадени резултатите од определувањето на ацетаминофен (во mg) во десет таблети во некој лек за ублажување на болка.

224,3	240,4	246,3	239,4	253,1
261,7	229,4	255,5	235,5	249,7

Да се пресметаат средната вредност, медијаната, рангот, стандардната девијација и варијанцата за овие податоци.

- 2.13. Салем и Галан (Salem & Galan) развиле нова метода за определување на содржината на морфин хидрохлорид во таблети. Резултатите од анализата (во mg) на таблети со различна содржина од номиналното количество на анализот се дадени подолу:

Таблета од 100 mg	Таблета од 60 mg	Таблета од 30 mg	Таблета од 10 mg
99,17	54,21	28,51	9,06
94,31	55,62	26,25	8,83
95,92	57,40	25,92	9,08
94,55	57,51	28,62	
93,83	52,29	24,93	

За секоја доза да се пресметаат средната вредност и стандардната девијација за масата на морфин хидрохлоридот.

- 2.14. Да се определи вкупната стандардна девијација од следните спектрофотометриски мерења на нитрилтриоцетна киселина (NTA) во водите на Вардар.

Проба	NTA, ppb
1	12; 17; 15; 8
2	32; 31; 32
3	25; 29; 23; 29; 26

- 2.15. Двајца студенти определувале концентрација на HCl во некој раствор и за таа цел вршеле титрација на 100,00 mL HCl со стандарден раствор на NaOH со концентрација 0,1339 mol/L.

За потрошениот волумен од NaOH ги добиле следниве резултати:

Студент А: 23,17 mL; 22,69 mL; 23,25 mL; 22,97 mL

Студент В: 25,25 mL; 25,19 mL; 25,23 mL; 25,23 mL

- A. Да се пресметаат средната вредност и стандардната девијација за мерењата на секој студент одделно.
- B. Да се објасни кој студент е попрецизен.
- C. Ако точната концентрација на HCl во примерокот требало да биде 0,030 mol/L, кој студент добил поточен резултат?
- 2.16. Контактите на деца со оловни бои предизвикуваат загриженост поради ризикот од труење со олово. Од примерокот на боја (претходно хомогенизиран) се земени четири еднакви дела и се анализирани. Резултатите од паралелните проби на боја и стандарден референтен материјал (материјал во кој масениот удел на олово е 11,55 %), по четиричасовно растворање во HNO₃ на електрична плоча, се прикажани табеларно:

Мерења	1	2	3	4
w(Pb) во непозната проба	10,35	9,62	10,44	9,86
w(Pb) во стандард	1,19	1,29	1,64	1,63

- A. Да се определат вкупната варијанца, варијанцата поради методата и варијанцата поради начинот на земање примерок.
- B. Колкав процент од вкупната варијанца е поради начинот на земање примерок и како може таа да се намали?

2.17. Анализа на метил акрилат мономер (МАМ) е направена со помош на гасна хроматографија, при што се добиени следните податоци:

Мерења	1	2	3	4
$V(\text{проба})/L$	10,25	10,44	10,58	10,38
ppm на МАМ во проба	5,09	6,29	6,64	4,63
ppm на МАМ во стандард	11,48	11,62	11,47	11,86

- A. Да се определат вкупната варијанца, варијанцата поради методата и варијанцата поради начинот на земање примерок. Вредностите да се изразат во %.
- B. Врз основа на добиените вредности за варијанците да се заклучи дали поголема грешка во мерењето потекнува од избраната метода или од начинот на земање примерок.
- C. Колкав волумен од примерок треба да се земе за да се добие релативна стандардна девијација помала од 5 %. Да се смета дека составот на популацијата е хомоген ($K_s = t \cdot R$). Ако не пресметавте под B, да се земе дека $s_s = 0,8$.

2.18. Да се определи релативната молекулска маса (\pm неодреденоста) за $C_9H_9O_6N_3$, водејќи сметка за бројот на значајни цифри.

Симбол	Минимална вредност за A_r	Максимална вредност за A_r
C	12,0096	12,0116
H	1,007 84	1,008 11
O	15,999 03	15,999 77
N	14,006 43	14,007 28

2.19. Да се покаже дека моларната маса на NaCl е $58,443 (\pm 0,002)$ g/mol.

2.20. Некој раствор на NaCl е подготвен со вагање на $2,634 (\pm 0,002)$ g од цврстата супстанца и растворање во колба до $100,00 (\pm 0,08)$ mL. Да се пресмета количествената концентрација на растворот и да се определи нејзината апсолутна и релативна неодреденост. Да се води сметка за бројот на значајни цифри.

2.21. Колкава е вистинската маса на вода измерена на $24^\circ C$ во воздух, ако познатата маса е $1,034 6 \pm 0,000 2$ g? Густината на воздухот е $0,001 2 \pm 0,000 1$ g/mL и густината на тегот е $8,0 \pm 0,5$ g/mL.

- 2.22. Моларната маса на некој гас може да биде определена со користење на равенката за состојба на идеален гас:

$$M = \frac{mRT}{pV},$$

каде што m претставува маса во грамови, R претставува универзална гасна константа, T претставува термодинамичка температура, p претставува притисок, а V претставува волумен. Во една анализа се добиени следните резултати (несигурноста при мерењата е дадена во загради):

$$\begin{aligned}m &= 0,118 (\pm 0,002) \text{ g} \\R &= 0,082056 (\pm 0,000001) \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\T &= 298,2 (\pm 0,1) \text{ K} \\p &= 0,724 (\pm 0,005) \text{ atm} \\V &= 0,250 (\pm 0,005) \text{ L}\end{aligned}$$

- A. Да се најде моларната маса и да се пресмета несигурноста поврзана со неа.
B. Кон која од променливите треба да се насочи вниманието за да се подобри неодреденоста поврзана со определувањето на моларната маса?
- 2.23. Која од наведените методи обезбедува помала неодреденост при подготовка на раствор со $c(X) = 0,0010 \text{ mol/L}$, ако почетниот раствор е со $c_0(X) = 1,0 \text{ mol/L}$?

Метода А: Разредување во еден чекор со користење на пипета од $1,00 (\pm 0,006) \text{ mL}$ и волуметриска колба од $1000,0 (\pm 0,3) \text{ mL}$.

Метода В: Разредување во два чекора со користење на пипета од $20,00 (\pm 0,03) \text{ mL}$ и волуметриска колба од $1000,0 (\pm 0,3) \text{ mL}$ во првиот чекор, а во вториот чекор со користење на пипета од $25,00 (\pm 0,03) \text{ mL}$ и волуметриска колба од $500,0 (\pm 0,2) \text{ mL}$.

- 2.24. Комерцијален реагенс од NaOH има масен удел со вредност од $53,4 (\pm 0,4) \%$ и густина $1,52 (\pm 0,01) \text{ g/mL}$.

- A. Колку милилитри од комерцијалниот реагенс се потребни за да се подготват $2,000 \text{ L}$ раствор со концентрација од $0,169 \text{ mol/L NaOH}$?
B. Ако неодреденоста во испуштениот волумен на NaOH е $\pm 0,01 \text{ mL}$, да се пресмета апсолутната неодреденост на количествената концентрација ($0,169 \text{ mol/L}$). Да се смета дека неодреденоста за моларната маса ($39,997 \text{ g/mol}$) и конечниот волумен ($2,000 \text{ L}$) се незначителни.

- 2.25. Еден раствор може да биде разреден 200 пати со пипети (од 1 mL до 100 mL) и со волуметриски колби (со волумен од 10 mL до 1000 mL) во еден, два или три чекори. Ако на располагање е само стаклениот инвентар даден во табелата подолу, да се определи соодветната комбинација од инвентарот кој ќе се искористи за да се направи соодветното разредување. Да се подредат резултатите според несигурноста поврзана со направените мерења. Кој од следниве начини е најдобар за пренесување на раствор со волумен од $100,0 \text{ mL}$?

- A. Со употреба на пипета од 50 mL, два пати.
- B. Со употреба на пипета од 25 mL, четири пати.
- C. Со употреба на пипета од 10 mL, десет пати.

Стаклен инвентар	Волумен (mL)	Грешка при мерењето (\pm mL)
Пипети	1	0,006
	2	0,006
	5	0,01
	10	0,02
	20	0,03
	25	0,03
	50	0,05
Волуметриски колби	5	0,02
	10	0,02
	25	0,03
	50	0,05
	100	0,08
	250	0,12
	500	0,20
	1000	0,30

- 2.26. Масата на хигроскопните материјали честопати се мери од разликата на масите. Со оваа техника материјалот се става во затворен сад и се мери. Потоа дел од материјалот се отстранува од садот и се мери уште еднаш. Разликата во масата ја дава масата на примерокот. Раствор од некоја хигроскопна супстанца со моларна маса од $121,34 (\pm 0,01) \text{ g/mol}$ е подготвен на следниот начин: Примерокот на супстанцата заедно со садот имале маса од $25,5811 (\pm 0,0001) \text{ g}$. Потоа супстанцата е префрлена во волуметриска колба од $100,0 (\pm 0,1) \text{ mL}$ и колбата е дополнета до ознаката со дестилирана вода. Измерената маса на празниот сад по префрлање на супстанцата изнесува $22,1559 (\pm 0,0001) \text{ g}$. Да се пресмета концентрацијата на добиениот раствор и да се процени нејзината апсолутна неодреденост.
- 2.27. Некој студент сакал да направи раствор на NaCl ($58,44 \text{ g/mol}$) со многу точна вредност на концентрацијата од $0,1000 \text{ mol/L}$. За таа цел требало да извага $0,5844 \text{ g}$ NaCl и да ја префрли во волуметриска колба од $100,00 \text{ mL}$. Но тој ден имал неодложна задача и сакал да излезе од лабораторијата што е можно побрзо и за вагање на супстанцата искористил техничка вага со точност до втора децимала, а за мерење на волуменот лабораториска чаша. Колкави се апсолутната и релативната неодреденост во добиената концентрација ако студентот ги направил следните мерења:

$$m(\text{празен сад}) = 0,42 \pm 0,02 \text{ g}$$

$$m(\text{сад} + \text{NaCl}) = 1,00 \pm 0,02 \text{ g}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \pm 1 \text{ mL}$$

Да се води сметка за бројот на значајни цифри на вредноста на количествената концентрација и нејзината неодреденост.

2.28. Концентрацијата на раствор на HCl може да се определи при титрација на Na₂CO₃ (постапката се нарекува стандардизација). 27,35 ± 0,04 mL од растворот на HCl целосно изреагирале со 0,9674 ± 0,0009 g Na₂CO₃ (105,988 ± 0,001 g/mol). Да се определи концентрацијата на HCl и нејзината апсолутна неодреденост.

2.29. Дванаесет таблети од железо се анализирани со помош на гравиметриска анализа при што за конечната маса на Fe₂O₃ (159,688 g/mol) се измерени 0,2774 ± 0,0018 g. Да се најде просечната маса (и нејзината неодреденост) на железо (55,85 g/mol) во една таблета. Неодреденоста во релативните атомски маси да се смета дека е незначителна.

2.30. Едно вештачко ѓубриво растворливо во вода содржи фосфор во облик на фосфатни јони, PO₄³⁻. Некој студент ја користел следната постапка за определување на содржината на фосфор во ѓубривото. Примерок од ѓубриво со маса од 5,1702 ± 0,0003 g квантитативно е префрлен во колба од 250,0 ± 0,2 mL и колбата е дополнета до ознаката со дестилирана вода. 20,00 ± 0,01 mL од овој раствор се испипетирани и префрлени во ерленмаер. Во растворот е додаден вишок од таложен реагенс, при што фосфорот е исталожен во облик на Mg(NH₄)PO₄. Талогот потоа е исфилтриран, промиен и со загревање преведен во облик на Mg₂P₂O₇ (222,55 g/mol) со маса 0,0321 ± 0,0003 g.

A. Да се пресмета масата на фосфор (30,97 g/mol) во примерокот од ѓубриво и нејзината апсолутна неодреденост. Да се смета дека неодреденостите на релативните молекулски маси се занемарливо мали.

B. Да се пресмета масениот удел (во %) на фосфор во ѓубривото.

3. ГРАВИМЕТРИЈА

Гравиметриските методи на анализа се базирани на мерење маса. Има два главни типа гравиметриски методи, и тоа: таложни методи и методи на испарување.

Во таложните методи анализот е преведен во тешко растворлив талог. Овој талог потоа се филтрира, се промива од нечистотиите и со соодветен термички третман се преведува во продукт со познат состав, по што продуктот се вага.

Во методите на испарување анализот или неговите продукти на распаѓање се испаруваат на соодветна температура. Испарливите продукти понатаму можат да се собираат на соодветен адсорбент и да се вагаат или масата на продуктот може да биде определена на индиректен начин, преку мерење на загубата на маса пред и по испарувањето. Овие методи обично се користат за определување на C, H, N, S и халогени елементи во органски соединенија.

3.1. Таложна гравиметрија

Таложната гравиметрија се базира на мерење на две величини, и тоа: масата на пробата за анализа и масата на талогот со познат хемиски состав кој се добива при анализата. Гравиметрискиот талог многу ретко е бараната компонента, но тој или ја содржи или може стехиометриски да се поврзе со неа. Стехиометриската врска помеѓу нив овозможува пресметување (преку корелирање) на масата на мерениот талог со соодветна маса на бараната компонента. Пресметувањата се изведуваат со помош на т.н. гравиметриски фактор.

Гравиметрискиот талог ја содржи бараната компонента, но тој не мора да е бараната компонента

Пример 3.1:

Да се определи гравиметрискиот фактор ако при анализата се добива гравиметриски талог во облик на $Mg_2P_2O_7$, а треба да се определи масата на MgO во примерокот.

Решение:

При воспоставување на стехиометриска врска се гледа дека во $Mg_2P_2O_7$ има два атома на Mg , додека во MgO еден. Според тоа, најнапред се поставува стехиометриската врска, а потоа се одредува односот на количествата од интерес:



$$\frac{n(MgO)}{n(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2}{1} \rightarrow n(MgO) = 2 \cdot n(Mg_2P_2O_7).$$

Оттука бараната маса на MgO може стехиометриски да се поврзе со добиената маса на Mg₂P₂O₇ според изразот:

$$m(\text{MgO}) = 2 \cdot \frac{m}{M}(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{MgO}).$$

Односот на моларните маси на бараната и мерената супстанца, помножени со соодветните стехиометриски коефициенти, се означува како гравиметриски фактор.

$$f = 2 \cdot \frac{M(\text{MgO})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}.$$

Пример 3.2:

Една железна руда е анализирана со растворање на 1,1324 g примерок во концентрирана HCl. Добиениот раствор е разреден со вода и Fe³⁺ се исталожени како Fe₂O₃·xH₂O со додавање на NH₃. По филтрирањето и промивањето талогот се жари, при што се добиени 0,5394 g чист Fe₂O₃ (159,69 g/mol). Резултатот од анализата да се изрази како масен удел (во %) на Fe (55,847 g/mol) и Fe₃O₄ (231,54 g/mol).

Решение:

$$\begin{array}{ll} m(\text{примерок}) = 1,1324 \text{ g} & \\ m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,5394 \text{ g} & w(\text{Fe}) = ? \\ M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,54 \text{ g/mol} & w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = ? \end{array}$$

Во првиот случај се воспоставува стехиометриска врска помеѓу бараната маса на Fe и измерената маса на Fe₂O₃. Стехиометриската врска е дадена со:



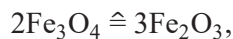
додека количествениот однос е:

$$n(\text{Fe}) = 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Fe}) = 2 \cdot \frac{m}{M}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}) = 2 \cdot \frac{0,5394 \text{ g}}{159,69 \text{ g/mol}} \cdot 55,847 \text{ g/mol} = 0,3773 \text{ g}$$

$$w(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,3773 \text{ g}}{1,1324 \text{ g}} \cdot 100 = 33,32 \%$$

Во вториот случај се воспоставува стехиометриска врска помеѓу бараната маса на Fe₃O₄ и измерената маса на Fe₂O₃. Стехиометриската врска е дадена со:



додека количествениот однос е:

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2}{3} \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2}{3} \cdot \frac{m}{M}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2}{3} \cdot \frac{0,5394 \text{ g}}{159,69 \text{ g/mol}} \cdot 231,54 \text{ g/mol} = 0,5214 \text{ g}$$

$$w(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,5214 \text{ g}}{1,1324 \text{ g}} \cdot 100 = 46,04 \%$$

Гравиметрискиот талог не ја содржи бараната компонента

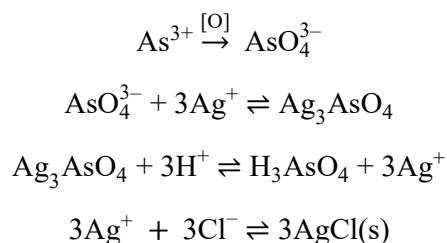
Постојат примери каде бараната компонента не се содржи во мерениот талог, ниту стехиометрискиот однос помеѓу нив може веднаш да се воочи. Во тој случај гравиметрискиот фактор се пресметува од стехиометриската поврзаност која се воспоставува помеѓу бараната и мерената супстанца.

Пример 3.3:

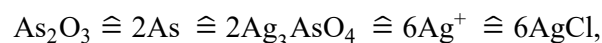
Арсенот во некоја проба се оксидира до арсенат, кој потоа со сол на среброто се таложува како Ag_3AsO_4 . Добиениот талог се раствора во киселина и сребрените јони се таложат со хлоридни јони и се мерат како AgCl . Колку изнесува гравиметрискиот фактор ако резултатот на анализата треба да се изрази како маса на As_2O_3 ?

Решение:

При индиректна анализа треба да се најде стехиометриската врска помеѓу бараната и измерената маса. За таа цел е потребно да се напишат сите равенки на реакциите кои се случуваат во текот на анализата и да се земат предвид стехиометриските односи на сите учесници.



Согласно со тоа, стехиометриската врска помеѓу бараната маса на As_2O_3 и измерената маса на AgCl е дадена со:



додека количествениот однос е:

$$\frac{n(\text{As}_2\text{O}_3)}{n(\text{AgCl})} = \frac{1}{6} \quad \rightarrow \quad n(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6} \cdot n(\text{AgCl})$$

$$m(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6} \cdot \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} \cdot M(\text{As}_2\text{O}_3)$$

$$f = \frac{1}{6} \cdot \frac{M(\text{As}_2\text{O}_3)}{M(\text{AgCl})}$$

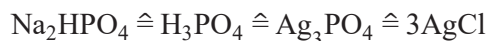
Пример 3.4:

Проба што содржи фосфорна киселина се таложува со раствор на сребро нитрат, при што се образува талог од сребро фосфат. Добиениот талог од Ag_3PO_4 се раствора и среброто се таложува во облик на AgCl . Резултатот од анализата да се изрази во mg на Na_2HPO_4 (141,96 g/mol), ако измерената маса на AgCl (143,32 g/mol) е 0,2485 g.

Решение:

$$m(\text{AgCl}) = 0,2485 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = ?$$



$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{1}{3} \cdot n(\text{AgCl})$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{1}{3} \cdot \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{1}{3} \cdot \frac{0,2485 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol}} \cdot 141,96 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,08195 \text{ g} = 81,95 \text{ mg}$$

Пресметување ѝо̀требна маса на ѝримерок за анализа или ѝо̀требна маса на образуван тало̀

Пример 3.5:

Колкава маса од примерок на зачинот „Вегета“ е потребно да се земе за определување на хлоридите, ако е познато дека масениот удел на NaCl (58,44 g/mol) во Вегетата е околу 50 % и оптималната маса на талог од AgCl (143,321 g/mol), кој би требало да се образува при анализата е 1,0000 g?

Решение:

$$w(\text{NaCl}) = 50 \%$$

$$m(\text{AgCl}) = 1,0000 \text{ g}$$

$$m(\text{проба}) = ?$$

Во овој случај е потребно да се воспостави стехиометриски однос помеѓу NaCl (маса на хлориди во Вегета) и AgCl (маса на хлориди во образуван талог). И двете соединенија содржат по еден хлор, па според тоа нивниот стехиометриски однос е $\text{NaCl} \cong \text{AgCl}$:

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgCl})$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} \cdot M(\text{NaCl}) = \frac{1,0000 \text{ g}}{143,324 \text{ g/mol}} \cdot 58,44 \text{ g/mol} = 0,4077 \text{ g}$$

За да се најде масата на Вегета потребна за анализа, треба да се земе предвид дека уделот на NaCl во пробата е околу 50 %:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{проба})} \cdot 100$$

$$m(\text{проба}) = \frac{m(\text{NaCl})}{w(\text{NaCl})} \cdot 100 = \frac{0,4077 \text{ g}}{0,50} \cdot 100 = 0,82 \text{ g}$$

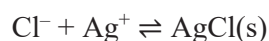
Пример 3.6:

Серија примероци што ги содржат сите можни комбинации на KCl, NaCl и NH₄Cl се анализира со додавање на AgNO₃ до таложење на AgCl. Колкав е минималниот волумен на растворот на AgNO₃ (169,87 g/mol) со удел 5 % (m/V) кој треба да се додаде за да дојде до целосно таложење на хлоридите (35,45 g/mol) во примерок со маса од 0,5000 g.

Решение:

удел на AgNO₃ 5 % (m/V)

$V(\text{AgNO}_3) = ?$



$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$$

$$c(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{M(\text{Cl})}$$

$$V(\text{Ag}^+) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{M(\text{Cl})} \cdot \frac{1}{c(\text{Ag}^+)}$$

За да се најде концентрацијата на AgNO₃, треба да се искористи податокот дека уделот (m/V) на AgNO₃ е 5 %. Тоа значи дека 5 g AgNO₃ се растворени во вкупно 100 mL раствор, што одговара на 50 g AgNO₃ на 1 L раствор. Според тоа, концентрацијата на AgNO₃ е:

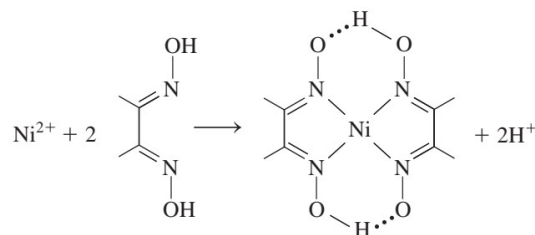
$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{50 \text{ g/L}}{169,87 \text{ g/mol}} = 0,294 \text{ mol/L.}$$

Со замена на концентрацијата во горната равенка, за волуменот на AgNO₃ се добива:

$$V(\text{AgNO}_3) = V(\text{Ag}^+) = \frac{0,5000 \text{ g}}{35,45 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{0,294 \text{ mol/L}} = 47,97 \text{ mL.}$$

Пример 3.7:

За определување на содржината на никел во челик, легурата се раствора во концентрирана HCl во присуство на цитратни јони за да се отстранат јоните на железо од растворот. Потоа растворот слабо се алкализира, се загрева и постепено се додава раствор на диметилглиоксим (DMG) (116,12 g/mol), при што квантитативно се исталожува црвен комплекс (288,91 g/mol). Продуктот се филтрира, промива со ладна вода и се суши.



- A. Ако е познато дека масениот удел на никел (58,69 g/mol) во челикот е околу 3 % и ако методата за анализа е оптимизирана за 1,0 g челик, колкав волумен од алкохолен раствор на DMG со масен удел 1,0 % треба да се употреби за да се обезбеди 50 % вишок на DMG при таложењето? Да се смета дека густината на алкохолниот раствор од DMG е 0,79 g/mL.
- B. Ако од 1,1634 g челик се добиваат 0,1795 g талог, колкав е масениот удел (во %) на Ni во челикот?

Решение:

- A. $w(\text{Ni}) = 3 \%$
 $m(\text{челик}) = 1,0 \text{ g}$
 $w(\text{DMG}) = 1,0 \%$
 $\rho(\text{DMG}) = 0,79 \text{ g/mL}$
 $V(\text{DMG})_{\text{p-p}} = ?$

Од масениот удел на Ni и од масата на челикот ќе се најде масата на Ni, а потоа и количеството на Ni кое е присутно во пробата за анализа.

$$w(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{m(\text{проба})} \cdot 100$$

$$m(\text{Ni}) = \frac{w(\text{Ni})}{100} \cdot m(\text{проба}) = \frac{3}{100} \cdot 1,0 \text{ g} = 0,03 \text{ g}$$

$$n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{0,03 \text{ g}}{58,69 \text{ g/mol}} = 5,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Од равенката се гледа дека количествениот однос на Ni и DMG е 1 : 2, па според тоа количеството на растворот на DMG кое е потребно да изреагира со Ni е:

$$n(\text{DMG}) = 2 \cdot n(\text{Ni})$$

$$m(\text{DMG}) = 2 \cdot n(\text{Ni}) \cdot M(\text{DMG}) = 2 \cdot 5,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 116,12 \text{ g/mol} = 0,119 \text{ g}$$

Оваа маса е потребна за да изреагираат Ni и DMG во стехиометриски однос, па за да се обезбеди 50 % на DMG во вишок, потребно е оваа маса да се помножи со 1,5 и се добива $1,5 \cdot 0,119 \text{ g} = 0,178 \text{ g}$.

Сега е потребно да се земе предвид дека масениот удел на DMG во алкохолниот раствор е 1,0 %, па според тоа масата на растворот е:

$$w(\text{DMG}) = \frac{m(\text{DMG})}{m(\text{p-p})} \cdot 100 \quad m(\text{p-p}) = \frac{0,178 \text{ g}}{0,010} = 17,8 \text{ g}$$

И конечно, ако се искористи густината на растворот од 0,79 mg/mL, за волуменот на растворот се добива:

$$V(\text{p-p}) = \frac{m(\text{p-p})}{\rho(\text{p-p})} = \frac{17,8 \text{ g}}{0,79 \text{ g/mL}} = 23 \text{ mL.}$$

Овој дел од задачата може да се реши и ако се работи само преку еден израз:

$$n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{DMG}) = 1 : 2 \qquad n(\text{DMG}) = 2 n(\text{Ni}^{2+})$$

$$\frac{m(\text{DMG})}{M(\text{DMG})} = 2 \cdot \frac{m(\text{Ni}^{2+})}{M(\text{Ni})}$$

Во изразот за пресметување масен удел се заменуваат соодветните вредности за масата на DMG и масата на никел:

$$\frac{m(\text{p-p}) \cdot w(\text{DMG})}{M(\text{DMG})} = 2 \cdot \frac{m(\text{проба}) \cdot w(\text{DMG})}{M(\text{Ni})}$$

Масата на растворот се изразува преку неговата густина и се заменува во равенството:

$$\frac{\rho(\text{p-p}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot w(\text{DMG})}{M(\text{DMG})} = 2 \cdot \frac{m(\text{проба}) \cdot w(\text{DMG})}{M(\text{Ni})}$$

$$V(\text{p-p}) = 2 \cdot \frac{m(\text{проба}) \cdot w(\text{DMG}) \cdot M(\text{DMG})}{M(\text{Ni}) \cdot \rho(\text{p-p}) \cdot w(\text{DMG})}$$

$$V(\text{p-p}) = 2 \cdot \frac{1,0 \text{ g} \cdot 0,03 \cdot 116,12 \text{ g/mol}}{58,69 \text{ g/mol} \cdot 0,79 \text{ g/mL} \cdot 0,01} = 15,03 \text{ mL}$$

Со 50 % вишок, волуменот на растворот на DMG ќе биде $22,54 \text{ mL} \approx 23 \text{ mL}$.

B. $m(\text{Ni-DMG}) = 0,1795 \text{ g}$

Според формулата се гледа дека од 1 mol Ni ќе се образува 1 mol комплекс Ni-DMG, што значи дека тие се во количествен однос 1 : 1. Па според тоа, за масата на Ni се добива:

$$n(\text{Ni}) = n(\text{Ni-DMG})$$

$$m(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni-DMG})}{M(\text{Ni-DMG})} \cdot M(\text{Ni}) = \frac{0,1795 \text{ g}}{288,91 \text{ g/mol}} \cdot 58,69 \text{ g/mol} = 0,03646 \text{ g}$$

$$w(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,03646 \text{ g}}{1,1634 \text{ g}} \cdot 100 = 3,134 \%$$

Проблеми со комјоненџи во смеса

Пример 3.8:

На проба со маса од 1,1859 g, која се состои од чист натриум хлорид (58,44 g/mol) и калциум хлорид (110,98 g/mol), извршено е таложење со сребро нитрат, при што е добиена маса на талогот од 3,4325 g. Да се пресметаат масените удели на натриум хлоридот и калциум хлоридот.

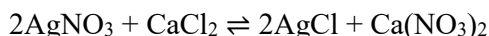
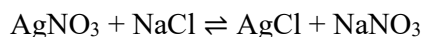
Решение:

$$m(\text{проба}) = 1,1859 \text{ g}$$

$$m(\text{AgCl})_{\text{вк.}} = 3,4325 \text{ g}$$

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

$$w(\text{CaCl}_2) = ?$$



Врз основа на запишаните равенки може да се заклучи дека односот на количествата на сребро нитрат и соодветните хлориди ќе биде:

$$n(\text{AgCl})_{\text{NaCl}} = n(\text{NaCl})$$

$$n(\text{AgCl})_{\text{CaCl}_2} = 2 \cdot n(\text{CaCl}_2)$$

$$n(\text{AgCl})_{\text{вк.}} = n(\text{AgCl})_{\text{NaCl}} + n(\text{AgCl})_{\text{CaCl}_2}$$

$$n(\text{AgCl})_{\text{вк.}} = n(\text{NaCl}) + 2 \cdot n(\text{CaCl}_2)$$

$$\frac{m(\text{AgCl})_{\text{вк.}}}{M(\text{AgCl})} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} + 2 \cdot \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)}$$

Масата на натриум хлоридот може да се изрази преку масата на пробата. Пробата е составена само од NaCl и CaCl₂, така што масата на натриум хлоридот ќе биде:

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{проба}) - m(\text{CaCl}_2)$$

$$\frac{m(\text{AgCl})_{\text{вк.}}}{M(\text{AgCl})} = \frac{m(\text{проба}) - m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{NaCl})} + 2 \cdot \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)}$$

$$\frac{m(\text{AgCl})_{\text{вк.}}}{M(\text{AgCl})} = \frac{m(\text{проба})}{M(\text{NaCl})} - \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{NaCl})} + 2 \cdot \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)}$$

$$\frac{m(\text{AgCl})_{\text{вк.}}}{M(\text{AgCl})} = \frac{m(\text{проба})}{M(\text{NaCl})} + m(\text{CaCl}_2) \cdot \left[\frac{2}{M(\text{CaCl}_2)} - \frac{1}{M(\text{NaCl})} \right]$$

$$\frac{m(\text{AgCl})_{\text{вк.}}}{M(\text{AgCl})} = \frac{m(\text{проба})}{M(\text{NaCl})} + m(\text{CaCl}_2) \cdot \frac{2 \cdot M(\text{NaCl}) - M(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{NaCl})}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{M(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{NaCl})}{2 \cdot M(\text{NaCl}) - M(\text{CaCl}_2)} \cdot \left[\frac{m(\text{AgCl})_{\text{вк.}}}{M(\text{AgCl})} - \frac{m(\text{проба})}{M(\text{NaCl})} \right]$$

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{110,98 \text{ g/mol} \cdot 58,44 \text{ g/mol}}{2 \cdot 58,44 \text{ g/mol} - 110,98 \text{ g/mol}} \cdot \left[\frac{3,4892 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol}} - \frac{1,3950 \text{ g}}{58,44 \text{ g/mol}} \right]$$

$$m(\text{CaCl}_2) = 0,5220 \text{ g}$$

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{проба}) - m(\text{CaCl}_2) = 1,3950 \text{ g} - 0,5220 \text{ g}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,8730 \text{ g}$$

Врз основа на пресметаните маси, едноставно е да се најдат масените удели на двете компоненти во смесата.

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{проба})} \cdot 100\% = \frac{0,8730 \text{ g}}{1,3950 \text{ g}} \cdot 100\% = 62,58\%$$

$$w(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{m(\text{проба})} \cdot 100\% = \frac{0,5220 \text{ g}}{1,3950 \text{ g}} \cdot 100\% = 37,42\%$$

Пример 3.9:

Проба која содржи алуминиум, магнезиум и инертен материјал со маса од 0,6113 g е растворена во смеса од киселини, а потоа магнезиумот и алуминиумот се исталожени со 8-хидроксихинолин ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$). По филтрирањето и сушењето масата на добиената смеса од $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ и $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ изесува 7,8154 g. Смесата од добиените талози се жари до смеса од соодветните оксиди на магнезиум и алуминиум. Масата на смесата од оксиди изнесува 1,0220 g. Да се пресметаат масените удели на магнезиум и алуминиум во почетната проба. Дополнително се дадени: $M(\text{Al}) = 26,982 \text{ g/mol}$, $M(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g/mol}$, $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,961 \text{ g/mol}$, $M(\text{MgO}) = 40,304 \text{ g/mol}$, $M[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3] = 459,411 \text{ g/mol}$, $M[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2] = 312,611 \text{ g/mol}$.

Решение:

$$m(\text{проба}) = 0,6113 \text{ g}$$

$$m(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) + m(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = 7,8154 \text{ g}$$

$$m(\text{MgO}) + m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,0220 \text{ g}$$

$$w(\text{Mg}) = ?; w(\text{Al}) = ?$$

Пристапот кон решавање на оваа задача може да биде различен и може да се изведе на повеќе начини, но сите се базираат на решавање систем од две линеарни равенки со две непознати. Во почетниот дел од решавањето треба да се најде врската помеѓу различните конституенти на смесите. Преостанатиот дел е математички.

$$m(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) + m(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = 7,8154 \text{ g}$$

$$n(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) \cdot M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) + n(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) \cdot M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = 7,8154 \text{ g}$$

Во следниот чекор се поставува врската на количествата на $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ и $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ со соодветните метали:

$$n(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) : n(\text{Al}) = 1 : 1$$

$$n(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) : n(\text{Mg}) = 1 : 1$$

$$n(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) = n(\text{Al})$$

$$n(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = n(\text{Mg})$$

и се заменува во изразот погоре:

$$n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) + n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = 7,8154 \text{ g}$$

$$m(\text{Al}) \cdot \frac{M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3)}{M(\text{Al})} + m(\text{Mg}) \cdot \frac{M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2)}{M(\text{Mg})} = 7,8154 \text{ g}$$

Оваа равенка е првата линеарна равенка која е сведена на двете непознати маси кои треба да се определат. Другата се изведува од условот: $m(\text{Al}_2\text{O}_3) + m(\text{MgO}) = 1,0220 \text{ g}$.
Така:

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) + n(\text{MgO}) \cdot M(\text{MgO}) = 1,0220 \text{ g}$$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Al}) = 2 : 1$$

$$n(\text{MgO}) : n(\text{Mg}) = 1 : 1$$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 \cdot n(\text{Al})$$

$$n(\text{MgO}) = n(\text{Mg})$$

$$2 \cdot n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) + n(\text{Mg}) \cdot M(\text{MgO}) = 1,0220 \text{ g}$$

$$2 \cdot m(\text{Al}) \cdot \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al})} + m(\text{Mg}) \cdot \frac{M(\text{MgO})}{M(\text{Mg})} = 1,0220 \text{ g}$$

Оваа е втората линеарна равенка која е сведена на двете непознати маси кои треба да се определат. Системот на двете линеарни равенки е:

$$\begin{cases} m(\text{Al}) \cdot \frac{M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3)}{M(\text{Al})} + m(\text{Mg}) \cdot \frac{M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2)}{M(\text{Mg})} = 7,8154 \text{ g} \\ 2 \cdot m(\text{Al}) \cdot \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al})} + m(\text{Mg}) \cdot \frac{M(\text{MgO})}{M(\text{Mg})} = 1,0220 \text{ g} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m(\text{Al}) \cdot \frac{459,441 \text{ g/mol}}{26,982 \text{ g/mol}} + m(\text{Mg}) \cdot \frac{312,611 \text{ g/mol}}{24,305 \text{ g/mol}} = 7,8154 \text{ g} \\ 2 \cdot m(\text{Al}) \cdot \frac{101,961 \text{ g/mol}}{26,982 \text{ g/mol}} + m(\text{Mg}) \cdot \frac{40,304 \text{ g/mol}}{24,305 \text{ g/mol}} = 1,0220 \text{ g} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m(\text{Al}) \cdot 17,0277 + m(\text{Mg}) \cdot 12,8620 = 7,8154 \text{ g} \\ m(\text{Al}) \cdot 7,5577 + m(\text{Mg}) \cdot 1,6583 = 1,0220 \text{ g} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m(\text{Al}) = 0,6041 \text{ g} \\ m(\text{Mg}) = 0,0027 \text{ g} \end{cases}$$

$$w(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{0,6041 \text{ g}}{0,6113 \text{ g}} \cdot 100 \% = 98,82 \%$$

$$w(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{0,0027 \text{ g}}{0,6113 \text{ g}} \cdot 100 \% = 0,44 \%$$

3.2. Методи на испарување

Пример 3.10:

Примерок со маса од 5,714 mg при согорување ослободува 14,414 mg CO₂ (44,01 g/mol) и 2,529 mg H₂O (18,02 g/mol). Да се пресметаат масените удели на C (12,01 g/mol) и H (1,01 g/mol) во примерокот.

Решение:

$$m(\text{проба}) = 5,714 \text{ mg}$$

$$m(\text{CO}_2) = 14,414 \text{ mg}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,529 \text{ mg}$$

$$w(\text{C}) = ?$$

$$w(\text{H}) = ?$$

Количествата на C и H прво ќе се поврзат стехиометриски со CO₂ и H₂O, соодветно, а потоа ќе се пресметаат и нивните маси.

Еден mol CO₂ содржи 1 mol C.

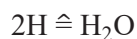


$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2)$$

$$m(\text{C}) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} \cdot M(\text{C}) = \frac{14,414 \text{ mg}}{44,01 \text{ g/mol}} \cdot 12,01 \text{ g/mol} = 3,934 \text{ mg}$$

$$w(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{3,934 \text{ mg}}{5,714 \text{ mg}} \cdot 100 = 68,84 \%$$

Еден mol H₂O содржи 2 mol H.



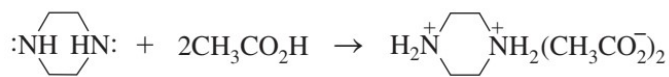
$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{H}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot M(\text{H}) = \frac{2,529 \text{ mg}}{18,02 \text{ g/mol}} \cdot 1,01 \text{ g/mol} = 0,2830 \text{ mg}$$

$$w(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,2830 \text{ mg}}{5,714 \text{ mg}} \cdot 100 = 4,952 \%$$

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

- 3.1. Примерок од нечист KCl (74,55 g/mol) со маса 0,4500 g е растворен во вода и третиран со вишок на AgNO₃. По растворање, филтрирање, промивање и сушење, масата на измерениот талог од AgCl (143,321 g/mol) е 0,8402 g. Да се пресмета масениот удел (во %) на KCl во оригиналниот примерок.
- 3.2. Од 1,0758 g железна руда, по топење, таложее и жарење се добиени 0,1632 g Fe₂O₃ (159,68 g/mol). Да се пресмета масениот удел (во %) на железото (55,84 g/mol) во рудата.
- 3.3. Проба со маса од 0,2122 g која го содржи минералот халкопирит (CuFeS₂) е анализирана така што се добиени 0,4525 g BaSO₄ (233,4 g/mol). Да се пресмета масениот удел (во %) на CuFeS₂ (183,51 g/mol) во пробата.
- 3.4. За да ја определи релативната атомска маса на радиумот, Марија Кири растворила 0,09192 g чист BaCl₂ и го третираше со вишок на AgNO₃. Се образувале 0,08890 g AgCl. Во времето кога работела (1900 год.) било познато дека релативната атомска маса на Ag е 107,8, а таа на Cl 35,4. Врз основа на овие податоци да се определи релативната атомска маса на Ra што ја пресметала Марија Кири.
- 3.5. Фосфорот од некој примерок со маса од 1,342 g е исталожен во облик на Ca₃(PO₄)₂ (310,18 g/mol). Притоа е извагана маса на талогот од 0,7526 g. Да се пресмета содржината на фосфор во примерокот изразена како удел на P₄O₁₀ (283,89 g/mol).
- 3.6. Сулфурот присутен во примерок од FeS₂ (119,965 g/mol) се преведува во SO₄²⁻, а потоа се таложува со Ba²⁺ во облик на BaSO₄ (233,43 g/mol). Колкава маса FeS₂ треба да се земе за анализа ако се знае дека во примерокот од 1 mg BaSO₄ се образуваат 0,10 % сулфур (32,06 g/mol)?
- 3.7. Алуминиумот (26,98 g/mol) во примерок од нечист алуминиум амониум сулфат со маса од 1,200 g е исталожен со раствор од амонијак во обликот Al₂O₃·xH₂O. Талогот е филтриран и жарен на 1000 °C, при што се образувал анхидрид на Al₂O₃ (101,96 g/mol) со маса од 0,1798 g. Да се пресмета масениот удел (во %) на алуминиум во примерокот.
- 3.8. Содржината на пиперазин (86,136 g/mol) во нечист комерцијален примерок може да се определи со таложее и мерење на масата на пиперазин диацетат (206,240 g/mol).



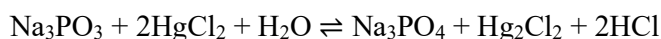
Во некој експеримент, примерок со маса од 0,3126 g е растворен во 25 mL ацетон, а потоа е додаден 1 mL раствор на оцетна киселина.

- По 5 минути образуваниот талог е исфилтриран, промиен со ацетон и исушен на 110 °C и е одредено дека има маса од 0,7121 g. Колкав е масениот удел на пиперазин во комерцијалниот примерок?
- 3.9. Проба од бакарна руда со маса од 1,2665 g е сушена до константна маса која изнесува 1,2085 g. Втора проба со маса од 0,100067 g без претходно сушење е анализирана за содржината на бакар и е определена маса од 0,0287 g. Да се пресмета:
- A. Масениот удел (во %) на вода во рудата.
 - B. Масениот удел (во %) на бакар во влажна проба.
 - C. Масениот удел (во %) на бакар во сува проба.
- 3.10. Примерок од нечист пирит, за кој се знае дека има масени удел на FeS_2 (58,44 g/mol) во опсег од 90 % до 95 %, е анализиран со оксидација на сулфур до сулфат и исталожен како BaSO_4 (119,97 g/mol). Колку грама од примерокот треба да се земат, ако треба да се добие минимум 1 g BaSO_4 ?
- 3.11. Калциумот во 200 mL примерок вода е определуван со таложее на катјоните како CaC_2O_4 . Талогот е филтриран, промиен и ставен во сад со маса од 26,6002 g. По жарењето за масата на садот плус талогот од CaO (56,08 g/mol) се добиени 26,7134 g. Да се пресмета концентрацијата на калциум во водата и да се изрази како g на Ca (40,08 g/mol) на 100 mL вода.
- 3.12. Од 500 mL водоводна вода со гравиметриска анализа се добиени 87,12 mg CaO (56,08 g/mol). Да се изрази резултатот на анализата како ppm на CaCO_3 (100,08 g/mol).
- 3.13. Во примерок железна руда се претпоставува дека има 55 % Fe (55,85 g/mol). Количеството на Fe во примерокот се определува гравиметриски, при што на крајот од анализата се вага како Fe_2O_3 . Колку грама примерок треба да се земат за да се добие приближно 1 g Fe_2O_3 (159,69 g/mol)?
- 3.14. Анализа на некоја влажна проба со маса од 1,000 g покажала дека содржи 34,48 % Fe_2O_3 . Со сушење на пробата масата се намалила за 1,15 %. Да се пресмета масениот удел (во %) на Fe_2O_3 (159,69 g/mol) во сува проба.
- 3.15. При гравиметриска анализа на железо, во раствор што содржи Fe^{3+} може да се додаде хидроксид, при што се образува волуминозен талог од $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ако масата на образуваниот талог од Fe_2O_3 (159,69 g/mol), добиен по жарење, е 0,2864 g, колку грама на FeCO_3 (115,85 g/mol) има во почетниот примерок?
- 3.16. Примерок од руда на манган има маса од 1,2354 g. На примерокот му се додава азотна киселина и растворот се загрева, при што се образува раствор на манган(III) нитрат ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$).

Потоа соодветно е нагодена рН-вредноста на растворот и во растворот е пропуштен гасовит H_2S , што доведува до образување талог од манган(III) сулфид, Mn_2S_3 (206,056 g/mol), со маса од 0,2876 g. Колкав е масениот удел (во %) на манган (54,94 g/mol) во почетниот примерок?

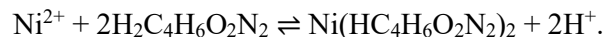
- 3.17. Раствор на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ со волумен 25,00 mL и непозната концентрација реагира со вишок на раствор на Rb_3AsO_4 . По филтрирање и сушење се добил талог од $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ (692,2 g/mol) со маса од 0,0814 g. Да се пресмета концентрацијата на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ во растворот.
- 3.18. Фосфатите од одреден раствор можат да се исталожат со амониум молибдат во облик на $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Бидејќи талогот нема постојан состав и може да се разликува според уделот на вода, тој се раствора во амонијак и молибдатот се таложи со $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ во облик на PbMoO_4 . Ако масата на талогот од PbMoO_4 (367,158 g/mol) е 1,100 g, колкава е масата на P (30,974 g/mol) во почетниот примерок?
- 3.19. Примерок од нечист магнезит, MgCO_3 , со маса од 0,7406 g се разложува со HCl. Ослободениот CO_2 (44,01 g/mol) е собран на калциум оксид и определена му е маса од 0,1881 g. Да се пресмета масениот удел (во %) на Mg (24,31 g/mol) во примерокот.
- 3.20. Примерок $\text{CuSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ со маса од 0,4994 g се загрева до константна маса од 0,3184 g (притоа водата целосно се губи). Да се пресмета вредноста на x .
- 3.21. При гравиметриско определување на сулфати во примерок чист Na_2SO_4 (142,04 g/mol) со маса од 0,2841 g се образува талог од BaSO_4 (233,38 g/mol) со маса од 0,4604 g. Масата на добиениот талог е помала од теоретската вредност, бидејќи во процесот на загревање еден дел од BaSO_4 се претворил во BaS (169,39 g/mol).
- А. Да се пресмета масениот удел на BaS во талогот.
В. Да се пресмета уделот на грешка на анализата.
- 3.22. Примерок со маса од 1,0000 g содржи 75 % K_2SO_4 (174,25 g/mol) и 25 % MSO_4 . Примерокот е растворен и сулфатите се исталожени како BaSO_4 (233,39 g/mol). Ако масата на добиениот BaSO_4 е 1,4900 g, колкава е релативната атомска маса на M^{2+} во MSO_4 ?
- 3.23. Примерок бариум оксид (153,33 g/mol) со маса од 15,30 g е растворен во 200 mL вода. Во добиениот раствор се додадени 46,7 mL раствор на сулфурна киселина ($w = 10,3\%$ и $\rho = 1,07\text{ g/mL}$). Растворот над талогот е исфилтриран на топло, а филтратот е оставен да стои на собна температура во текот на три дена за водата да испари. Притоа се добиени 14,96 g остаток од супстанцата X (кристалохидрат), која умерено се раствора во вода на собна температура. Да се определи молекулската формула на X.

- 3.24. Одреден примерок чист бариум халогенид постои како кристалохидрат од обликот $BaX_2 \cdot 2H_2O$, каде X е некој халоген елемент. Примерок со маса 0,2650 g е растворен во 200 mL вода и вишок на сулфурна киселина. Смесата е оставена да се раствори, а потоа е ставена да врие 45 минути. По филтрирање, промивање и сушење е добиен талог на $BaSO_4$ (233,43 g/mol) со маса од 0,2533 g. Да се определи X во солта.
- 3.25. За определување на количеството железо во хранлив додаток е земен примерок од 15 таблети по случаен избор, со вкупна маса од 20,505 g. Таблетите се иситнети во аван и 3,116 g од нив се растворени и третираны до таложје на железото како $Fe(OH)_3$. Талогот се собира, се промива и жари до константна маса, при што се добива 0,355 g Fe_2O_3 (159,69 g/mol). Да се прикаже содржината на железо во хранливиот додаток како маса на $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (278,02 g/mol) во една таблета.
- 3.26. Примерок нечист Na_3PO_3 (147,94 g/mol) со маса од 0,1392 g е растворен во 25,00 mL вода. Потоа е подготвен раствор што содржи 50,00 mL жива(II) хлорид со масен удел 3 %, 20,00 mL раствор од натриум ацетат со удел 10 % (m/V) и 5,00 mL глацијална оцетна киселина. Растворот што содржи фосфат се додава капка по капка на вториот раствор за да оксидира фосфитот до фосфат и да се исталожи Hg_2Cl_2 (472,09 g/mol). По загревањето, филтрирањето и промивањето е измерена маса на исталожен Hg_2Cl_2 која изнесува 0,4320 g. Да се пресмета масениот удел (во %) на Na_3PO_3 :



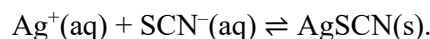
- 3.27. Примерок варовник со маса од 2,0014 g е растворен во HCl , при што целиот калциум е преведен во $Ca^{2+}(aq)$, а потоа растворот е собран во колба од 100 mL. Од колбата се испипетирани 20 mL и во растворот е додаден вишок од раствор на амониум оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$, при што калциумовите јони се таложат како калциум оксалат, CaC_2O_4 (128,097 g/mol). Талогот е филтриран, сушен и добиена е маса од 0,2432 g. Да се пресмета масениот удел на калциум (40,078 g/mol) во примерокот на варовник.
- 3.28. Примерок боксит (примарна руда на алуминиум) со маса од 5,1105 g е анализиран за содржината на алуминиум. Пробата е иситнета и растворена во концентрирана азотна киселина. Растворот е испарен речиси до суво, а цврстиот остаток е растворен во топла вода која содржи малку азотна киселина. Нерастворливите честички се отстранети со филтрација и филтратот е собран во колба од 100 mL. На аликвот од 20 mL се додава амонијак до слабо базна средина со цел да се добие желатинозен талог од $Al(OH)_3$ и $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Потоа талогот се загрева и брзо се филтрира низ филтерна хартија. Талогот заедно со хартијата се става во порцеланско лонче и се загрева на 600 °C со цел да се спали хартијата и целиот талог да се преведе во чист Al_2O_3 . Масата на добиениот талог на Al_2O_3 (101,96 g/mol) е 0,3605 g. Да се пресмета уделот на Al (26,98 g/mol) во рудата, ако се знае дека при горење на 10 идентични листови филтерна хартија, при исти услови, има остаток од пепел со маса од 0,0006 g по лист.

- 3.29. Ако на раствор што содржи Ni^{2+} се додаде раствор на диметил глиоксим, се добива талог според реакцијата прикажана со равенката:



Овој талог е крупен и волуминозен, па затоа тешко се филтрира кога е застапен во количества поголеми од 175 mg. Масениот удел на Ni (58,69 g/mol) во легури на Mn-Ni е меѓу 24 % и 35 %. Да се пресмета масата на легурата што треба да се извага за да се добие талог на никел(II) bis(диметилглиоксимат) (288,91 g/mol) што нема да е поголем од 175 mg.

- 3.30. Арсенот што се содржи во 1,223 g проба пестициди, по соодветен третман е преведен во H_3AsO_4 . Киселината е неутрализирана и е додадено 40 mL раствор од AgNO_3 со концентрација 0,07891 mol/L, при што арсенот квантитативно се исталожува како Ag_3AsO_4 . По филтрирање и промивање на талогот, вишокот на Ag^+ е третиран со 11,27 mL раствор на KSCN со концентрација од 0,1000 mol/L, при што се одвива реакцијата претставена со равенката:



Да се пресмета масениот удел на As_2O_3 (197,84 g/mol) во примерокот.

- 3.31. Примерок руда којашто содржи манган е анализиран гравиметриски. За таа цел се извагани 5,2354 g од пробата и се третирали со азотна киселина со цел да се раствори манганот и да се преведе во манган(III) нитрат. По целосно растворање, растворот е филтриран и пренесен во колба од 100 mL. Од тој раствор се пипетирани 20 mL во стаклен сад, нагодена е pH-вредноста на средината и потоа во растворот е воведен гасовит H_2S , при што се формираат 0,2876 g манган(III) сулфид (206,07 g/mol). Да се пресмета масениот удел на манган (54,94 g/mol) во рудата.

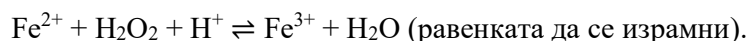
- 3.32. Цврст органски примерок со маса од 0,4054 g кој содржел ковалентно сврзан бромид е ставен во порцелански сад со приближно 1 g натриум. Во процесот познат како фузија, смесата се загрева во печка на 450 °C. При согорувањето се образува натриум бромид. Вишокот натриум е растворен со додавање вода во мали порции, а во исто време дошло и до растворање на натриум бромидот. Бистриот раствор е квантитативно пренесен во чаша и во него се додадени 50 mL разреден раствор на азотна киселина. Потоа во растворот се додадени 6 mL раствор на AgNO_3 (169,87 g/mol) со концентрација 0,1 mol/L и смесата е загревана еден час на околу 60 °C, при што се образува талог. По филтрирање, промивање и жарење е измерено дека масата на образуваниот талог е 37,8 mg. Да се пресмета масениот удел на бром (79,9 g/mol) во органското соединение.

- 3.33. Содржината на железо во таблети кои се користат како додатоци за храна може да се определи со растворање на железото и преведување во облик на талог од типот Fe_2O_3 . За таа цел се изведува гравиметриска анализа која се базира на мерење на масата на продуктот.

При изведувањето на гравиметриската анализа е потребно да се добие достатно голема маса од продуктот Fe_2O_3 , за да може масата да се измери попрецизно.

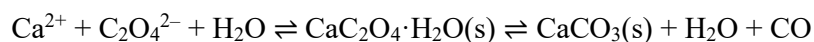
A. Ако е познато дека секоја таблета содржи $\sim 15 \text{ mg Fe}$ ($55,84 \text{ g/mol}$), колку таблети треба да се анализираат за да се добие $0,25 \text{ g}$ од продуктот Fe_2O_3 ($159,69 \text{ g/mol}$)?

Железото во таблетите се наоѓа во облик на Fe^{2+} и во текот на анализата оксидира до Fe^{3+} со вишок водород пероксид, при што настанува реакција опишана со равенката:



B. Колкава маса H_2O_2 ($34,01 \text{ g/mol}$) со масен удел 3% е потребно да се додаде при анализа на железо во 10 таблети за да се обезбеди 50% вишок H_2O_2 .

3.34. Иситнет минерал со маса од $0,6324 \text{ g}$ е растворен во 25 mL зовриена HCl со концентрација 4 mol/L , а потоа се додадени 175 mL вода и 2 капки индикатор метил црвено. Вака добиениот раствор се загрева на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и во него постепено се додаваат 50 mL топол раствор што содржи $2,0 \text{ g}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ за да се образува талог од CaC_2O_4 . Потоа се додава раствор од амонијак со концентрација 6 mol/L додека бојата на индикаторот не се промени од црвена во жолта. По еден час ладење, течноста се декантира и талогот се префрла во лонче за филтрирање и се промива со воден раствор на $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ со масен удел $0,1 \%$ сè додека во филтратот се детектира присуство на хлориди со помош на раствор од AgNO_3 . Лончето за филтрирање се суши на $105 \text{ }^\circ\text{C}$ еден час, а потоа се жари на $500 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ во печка за време од 2 часа. Реакциите кои се одвиваат при оваа анализа можат да се претстават со равенките:



Ако масата на празното лонче е $18,2311 \text{ g}$, а масата на лончето со талогот од $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ($100,087 \text{ g/mol}$) е $18,5467 \text{ g}$, да се пресмета масениот удел на Ca ($40,078 \text{ g/mol}$) во минералот.

3.35. Преведувањето на сулфур диоксид во сулфурна киселина се користи во голем број аналитички техники за определување на количеството на аналит присутен во даден примерок. Равенката за оваа реакцијата е:



Сулфур диоксидот многу често се користи како конзерванс за храна и пијалаци. Содржината на сулфур диоксид во примероци сушени кајсии е определена со гравиметриска анализа. Сувите кајсии се ситно сомелени со блендер. Примерок прав од кајсии со маса $50,00 \text{ g}$ е ставен во ерленмаер од 100 mL кој содржи дејонизирана вода. Кон примерокот е додаден раствор на водород пероксид со масен удел 3% за да се преведе растворениот сулфур диоксид во сулфатни јони. Потоа во вишок е додаден раствор на бариум хлорид. Добиеениот талог од бариум сулфат е филтриран и исушен до константна маса.

Добиени се следниве резултати:

- маса на сува филтерна хартија = 0,864 g,
- маса на сува филтерна хартија и талог од BaSO₄ = 1,338 g,
- $M(\text{SO}_2) = 64,06 \text{ g/mol}$ $M(\text{BaSO}_4) = 233,39 \text{ g/mol}$.

- A. Да се пресмета масениот удел (во %) на SO₂ во примерокот од кајсии.
 B. Да се пресмета содржината на сулфур диоксид во примерокот (изразена во ppm).

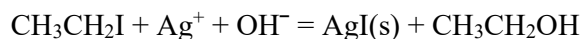
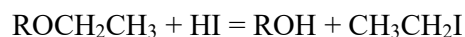
3.36. Во некое органометално соединение е определено железо со третирање на 0,4873 g примерок со HNO₃ и загревање, со цел да се отстранат органските соединенија. По согорувањето се добива остаток од Fe₂O₃ (159,69 g/mol) со маса од 0,2091 g.

- A. Да се пресмета масениот удел на железото (55,84 g/mol) во ова соединение.

Јаглеродот и водородот, во друг примерок од истото соединение, се определени со анализа на согорување. При анализата на примерокот со маса од 0,5123 g, се ослободени 1,2119 g CO₂ и 0,2482 g H₂O.

- B. Да се пресметаат масените удели на C и H во ова соединение.
 C. Да се определи емпириската формула на соединението.

3.37. Некое органско соединение со моларна маса од 417 g/mol е анализирано за присуство на етокси (CH₃CH₂O-) групи. Реакциите кои се одвиваат можат да се прикажат со равенките:



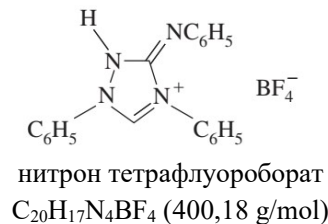
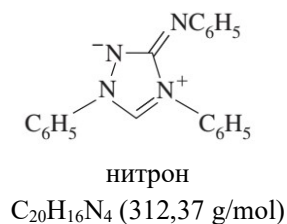
Примерок од соединението со маса од 25,42 mg овозможува да се добијат 29,03 mg AgI (234,77 g/mol). Колку етокси групи има соединението?

3.38. За определување на содржината на Ce⁴⁺ во некоја цврста супстанца, маса од 4,37 g од цврстата супстанца е растворена и третирана со вишок на јодат, при што се образувал талог од Ce(IO₃)₄. Талогот е филтриран, промиен и исушен, при што се добиле 0,104 g цериум(IV) оксид (172,114 g/mol). Да се пресмета масениот удел на Ce (140,116 g/mol) во примерокот.

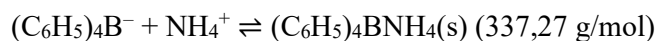
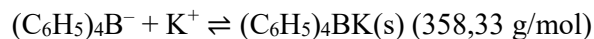
3.39. Примерок со маса од 0,2025 g содржи само BaCl₂ (208,23 g/mol) и KCl (74,55 g/mol). За да дојде до квантитативно таложење на хлоридите од овој примерок, потребни се 20,25 mL раствор од AgNO₃ со концентрација 0,1200 mol/L. Да се пресметаат масените удели на Ba (137,33 g/mol) и K (39,10 g/mol) во примерокот.

3.40. Примерок со маса од 0,2356 g што содржи само NaCl (58,44 g/mol) и BaCl₂ (208,23 g/mol) по таложење со AgNO₃ дава 0,4637 g сув AgCl (143,32 g/mol). Да се пресметаат масените удели на NaCl и BaCl₂ во примерокот.

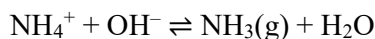
- 3.41. Смеса од HgCl_2 (472,09 g/mol) и HgBr_2 (560,99 g/mol) со маса од 2,00 g, квантитативно е редуцирана до елементарна жива (200,59 g/mol), при што се добива маса од 0,80 g. Да се пресметаат масените удели на HgCl_2 и HgBr_2 во смесата.
- 3.42. Смеса од KCl (74,551 g/mol) и KBr (119,002 g/mol) со маса од 1,5334 g се третира со концентрирана сулфурна киселина, при што се добива 1,3807 g K_2SO_4 (174,259 g/mol). Да се пресметаат масените удели (во %) на KCl и KBr .
- 3.43. Смеса од јаглерод (12,01 g/mol) и сулфур (32,065 g/mol) со вкупна маса од 4,0000 g при согорување дава смеса од CO_2 (44,01 g/mol) и SO_2 (64,066 g/mol) чија маса изнесува 12,0000 g. Колку грама јаглерод има во почетната смеса?
- 3.44. Смеса од магнезиум (24,305 g/mol) и цинк (65,38 g/mol) со маса од 1,000 g е спалена на струја од кислород и добиена е смеса на MgO (40,304 g/mol) и ZnO (81,408 g/mol) со маса од 1,409 g. Колкав е масениот удел на цинкот во почетната смеса?
- 3.45. Примерок со маса од 0,649 g што содржи само K_2SO_4 (174,27 g/mol) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (132,14 g/mol) е растворен во вода и третиран со $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ за да се исталожат сулфатите во облик на BaSO_4 (233,39 g/mol). Да се пресмета масениот удел на K_2SO_4 во примерокот ако се образувале 0,977 g талог.
- 3.46. Смеса која содржи само алуминиум тетрафлуороборат, $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ (287,39 g/mol) и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (148,31 g/mol) има маса од 0,2828 g. По растворање во 1 % раствор на HF е третирана со раствор на нитрон (1,4-дифенил-3-(фениламино)-1H-1,2,4-триазол), при што се образува смеса на нитрон тетрафлуороборат и нитрон нитрат со маса од 1,322 g. Да се пресмета масениот удел (во %) на Mg во почетната цврста смеса.



- 3.47. Примерок со маса од 1,475 g што содржи NH_4Cl (53,492 g/mol), K_2CO_3 (138,21 g/mol) и инертен материјал е растворен до 0,100 L. Аликвот од 25,0 mL е закиселен и третиран со вишок на натриум тетрафенилборат, $\text{Na}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, за да дојде до целосно таложење на K^+ и NH_4^+ :



Масата на добиениот талог е 0,617 g. Друг аликвот од 50,0 mL, од почетниот раствор, е алкализирани и загреван сè додека не се отстрани целиот NH_3 .

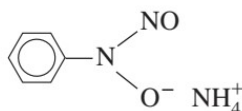


Потоа растворот е закиселен и третиран со $\text{Na}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, при што се добива талог со маса од 0,554 g. Да се пресметаат масените удели (во %) на NH_4Cl и K_2CO_3 во пробата.

- 3.48. Методата која се користи за определување на растворлив органски јаглерод во морска вода вклучува оксидација на органските материји до CO_2 со $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, проследено со гравиметриско определување на CO_2 преку негово пропуштање низ колона со азбест прекриен со NaOH .

Примерок од морска вода со маса од 6,234 g, со помош на постапката опишана погоре, ослободува 2,378 mg CO_2 (44,01 g/mol). Резултатот на анализата да се изрази како ppm на јаглерод во морска вода.

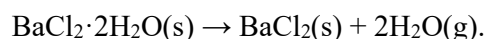
- 3.49. Квалитативната анализа на смеса со маса од 0,7209 g која содржи MgCl_2 (95,211 g/mol) и NaNO_3 (84,99 g/mol) покажала дека таа се состои само од овие две компоненти. По растворањето е додаден во вишок раствор на AgNO_3 , при што се образувал талог од AgCl (143,32 g/mol), чија маса по филтрирање и сушење изнесувала 1,0320 g. Колкави се масените удели (во %) на MgCl_2 и NaNO_3 во примерокот?
- 3.50. Примерок со маса од 0,5485 g содржи само амониум железно(II) сулфат хексахидрат, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (392,13 g/mol) и железно(II) хлорид хексахидрат, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (234,84 g/mol). Примерокот е растворен во раствор од сулфурна киселина со концентрација 1 mol/L. Потоа железото е оксидирано до Fe^{3+} со H_2O_2 и исталожено со купферон. По жарењето на талогот, масата на добиениот Fe_2O_3 (159,69 g/mol) била 0,1678 g. Да се пресметаат масените удели на компонентите од смесата, како и масениот удел на Cl во примерокот.



купферон (155,16 g/mol)

3.51. Смеса што содржи само сребро нитрат, AgNO_3 (169,873 g/mol), и жива(I) нитрат, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (525,19 g/mol), е растворена во вода и третирана со вишок на натриумхексацијанокобалтат(III), $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, при што се образуваат две хексацијанокобалтатни соли: $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (538,643 g/mol) и $(\text{Hg}_2)_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (1633,62 g/mol). Ако масата на пробата е 0,4321 g, а масата на обрзауваниот талог е 0,4515 g, да се пресмета масениот удел (во %) на AgNO_3 .
(Да се внимава да се задржат сите цифри при пресметките и да не се заокружува додека не се стигне до крајот.)

3.52. Некоја смеса се состои само од две цврсти супстанции $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244,26 g/mol) и KCl (74,551 g/mol), со непознат однос. Кога смесата се загрева на 160 °C за време од 1 час, кристалната вода се отстранува целосно. Процесот може да се опише со равенката:



Масата на примерокот пред загревање била 1,7839 g, додека по загревањето 1,5623 g. Да се пресметаат масените удели на Ba, K и Cl во почетниот примерок.

3.53. Смеса со маса од 7,290 mg содржела само циклохексан, C_6H_{12} (84,159 g/mol), и оксиран, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (44,053 g/mol). Кога смесата е анализирана со методата на испарување, утврдено е дека се ослободуваат 21,999 mg CO_2 (44,01 g/mol). Да се пресмета масениот удел (во %) на оксиран во смесата.

3.54. Некој студент требало да изведе два експеримента кои биле поврзани со гравиметриска анализа. Во првиот експеримент студентот требало да го определи количеството вода во 1 mol кристалохидрат на магнезиум хлорид, $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Во текот на експериментите, студентот ги запишал податоците како што се прикажани во табелата:

маса на празен сад	22,347 g
почетна маса на сад + $m(\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	25,825 g
маса на сад + $m(\text{MgCl}_2)$ по првото загревање	23,982 g
маса на сад + $m(\text{MgCl}_2)$ по второто загревање	23,976 g
маса на сад + $m(\text{MgCl}_2)$ по третото загревање	23,977 g

A. Податоците од табелата да се искористат за да се:

I. пресмета вкупното количество вода (18,01 g/mol) што се губи кога примерокот се загрева,

II. определи формулата на хидратот ($\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

$$M(\text{MgCl}_2) = 95,211 \text{ g/mol}.$$

Во втор експеримент на студентот му биле дадени 10,0 g смеса што содржи анхидриди на MgCl_2 и KNO_3 . За да го определи масениот удел на MgCl_2 во смесата, тој прво ја растворил пробата во 100,0 mL растворувач, а потоа од неа испипетирал 20,00 mL во ерленмаер и додал вишок раствор на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ за квантитативно да се исталожат хлоридните јони во облик на $\text{AgCl}(\text{s})$.

- В. Студентот определил дека масата на талогот од AgCl ($143,32 \text{ g/mol}$) била $5,48 \text{ g}$. Врз основа на оваа информација да се пресмета масениот удел на MgCl_2 во смесата.
- 3.55. Многу одамна, работник во фабрика за бои паднал во буре во кое имало смеса од жешка сулфурна и азотна киселина. За кратко време тој бил целосно растворен. Затоа што немало сведоци на несреќата, требало да се потврди дека тој навистина паднал во бурето. Работникот имал 70 kg , а во просек човековото тело содржи $6,3 \text{ mg}$ фосфор на грам телесна маса. Содржината на бурето била анализирана за присуство на фосфор.
- А. Бурето содржело $8,00 \cdot 10^3 \text{ L}$ течност, а за анализа биле земени 100 mL . Колкава маса фосфор се очекува да има во овој волумен од течноста (100 mL) доколку бил растворен работникот?
- В. Пробата од 100 mL била обработена со молибдат, при што се образувал талог од амониум фосфомолибдат $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Талогот бил сушен на $110 \text{ }^\circ\text{C}$ со цел да се отстрани кристалната вода, а потоа бил загреан на температура од $400 \text{ }^\circ\text{C}$ до добивање константен состав од $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ ($3596,46 \text{ g/mol}$), при што била измерена маса од $0,371 \text{ g}$. Кога била анализирана свежо подготвена смеса како онаа од бурето, била добиена маса од $0,0331 \text{ g}$ од $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$. Слепата проба ја дава масата на фосфор присутен во смесата пред растворањето на работникот. Колкава маса фосфор ($30,97 \text{ g/mol}$) има во бурето? Дали добиените вредности укажуваат на присуство на фосфор кој потекнува од растворен човек со маса од 70 kg ?

4. КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ РАМНОТЕЖИ И ТИТРАЦИИ

Со развојот на хемијата како наука се развиле и повеќе теории за класификација на различните соединенија како што се киселини и бази. Според теоријата на шведскиот научник Сванте Арениус (Svante Arrhenius) објавена во 1887 година, киселини се супстанции кои содржат водород и при дисоцијација во вода даваат водородни (H^+) јони, додека бази се супстанции кои содржат хидроксидна група и при дисоцијација во вода даваат хидроксидни (OH^-) јони. Оваа теорија, наречена Арениусова, се покажала како нецелосна, бидејќи имала примена само за водни раствори, а освен тоа не сите соединенија можат во вода да донираат H^+ или OH^- .

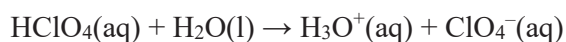
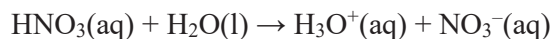
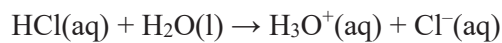
Како дополнување на оваа теорија, данскиот физико-хемичар Јоханес Бренштед (Johannes Nicolaus Brønsted) и англискиот физико-хемичар Томас Лори (Thomas Martin Lowry) во 1923 година, ја предложиле **Бренштед-Лориевата теорија** за киселини и бази, позната како **протолитичка теорија**. Според неа, киселина е секоја супстанца што може да даде протони (донор на протони), а база е секоја супстанца што може да прими протони (акцептор на протони). Хидратизируваниот протон, H_3O^+ , се нарекува хидрониум јон (а познати се и повисоки хидрати во водни раствори, на пр. H_5O_2^+ и H_9O_4^+). Со помош на оваа теорија и реакциите на дисоцијација, неутрализација и хидролиза можат да се сведат на реакции на киселини и бази. Оваа теорија наоѓа **најголема примена во аналитичката хемија**.

Истата година (1923) американскиот хемичар Гилберт Луис (Gilbert N. Lewis) предложил теорија која била значително посеопфатна во однос на претходно објавените теории и со нејзина помош можеле да се објаснат и реакциите кои настануваат кај комплексите. Според оваа теорија, наречена **Луисова теорија**, киселини се супстанции способни да врзуваат електронски пар (акцептори на електронски пар) при градење на координативно-ковалентни врски, додека бази се супстанции кои даваат електронски пар (донори на електронски пар).

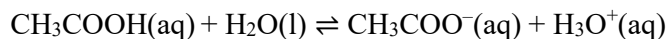
Во 1938 година рускиот хемичар Михаил Ильич Усанович ја објавил најопштата и најсеопфатна теорија за киселини и бази досега, според која киселини се супстанции кои даваат електропозитивни честички (катјони, протони) или примаат електронегативни честички (анјони и електрони), додека пак бази се супстанции кои даваат електронегативни честички (анјони и електрони), а присоединуваат електропозитивни честички (катјони, протони).

4.1. Киселини и бази

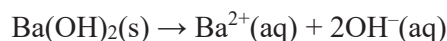
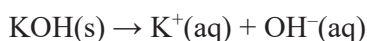
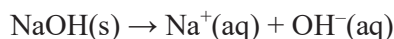
Силни киселини се силни електролити и во вода целосно дисоцираат. Примери за силни киселини се: HCl , HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 (во првиот степен на дисоцијација).



Слаби киселини се слаби електролити и во вода само делумно дисоцираат. При рамнотежа, водните раствори на слабите киселини содржат смеса на недисоцирани молекули на киселината, хидрониум (H_3O^+) јони и конјугирана база. Примери за слаби киселини се: HF , CH_3COOH , NH_4^+ .

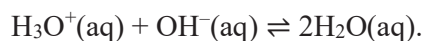


Силни бази се силни електролити и во вода целосно дисоцираат. Како силни бази се однесуваат водните раствори на хидроксида на алкални метали и на некои земноалкални метали.

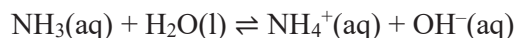


$\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ се нерастворливи во вода, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Sr}(\text{OH})_2$ се слабо растворливи во вода, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ е растворлив во вода.

Овие метални хидроксида не се брештедовски бази, бидејќи тие не примаат протони, но хидроксидните (OH^-) јони формирани при дисоцијацијата претставуваат брештедовска база, бидејќи можат да примаат протони:

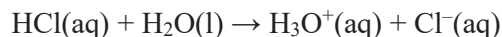


Слаби бази се слаби електролити и делумно дисоцираат. На пример, NH_3 се однесува како база затоа што прима протони од водата:

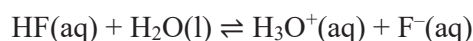


Конјугираните киселинско-базни **парови** ги имаат следниве својства:

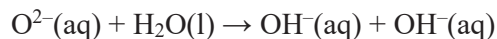
1. Ако киселината е **силна**, тогаш нејзината конјугирана база е слаба и **нема мерлива јачина**. На пример, Cl^- , кои се конјугирана база на HCl , претставуваат **екстремно слаба** база.
2. H_3O^+ претставува **најсилна киселина** што може да постои во воден раствор. Киселините кои се посилни од H_3O^+ во воден раствор реагираат со водата образувајќи H_3O^+ и нивна конјугирана база па според тоа во воден раствор не постојат во недисоцирана форма. Така, HCl која е посилна киселина од H_3O^+ целосно реагира со водата и образува H_3O^+ и Cl^- (единична стрелка во равенката):



3. Киселините кои се послаби од H_3O^+ реагираат со водата во помал степен, давајќи H_3O^+ и нивна конјугирана база, па затоа тие во водните раствори постојат и во нивниот недисоциран облик. Така, HF е слаба киселина и во воден раствор делумно реагира со водата, па се образуваат H_3O^+ и F^- , но остануваат и недисоцирани молекули на HF (стрелка за рамнотежа во равенката):

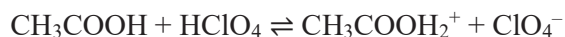


4. **OH⁻** претставува најсилна база која може да постои во воден раствор. Базите што се посилни од OH⁻ во воден раствор реагираат со водата и даваат OH⁻ и нивна конјугирана киселина. Оксидниот јон (O²⁻) е силна база од OH⁻, па затоа целосно реагира со водата и поради тоа оксидните јони во воден раствор не постојат (единична стрелка во равенката):



Киселинско-базните особини на супстанците не се поврзуваат со една дадена компонента, бидејќи зависат од особините на **двете компоненти** на киселинско-базниот пар. Јачината на киселината или базата зависи од афинитетот на растворувачот да дава или прима протони на киселината или базата што е растворена во него.

Водата претставува растворувач со **нивелирачки ефект** во однос на HClO₄, HCl, HNO₃ и H₂SO₄. Во вода како растворувач сите четири киселини се **целосно дисоцирани** и **не покажуваат разлика во јачината**. На пример, не може да се направи разлика во јачините на HCl и HClO₄ во воден раствор, односно тие се еднакво **силни киселини во вода**. Но, ако наместо вода се употреби безводна оцетна киселина, која е **послаб акцептор на протони** од водата, **HCl и HClO₄ нема целосно да дисоцираат**, туку ќе се воспостави рамнотежа запишана со равенката:



Во безводна оцетна киселина како растворувач, HClO₄ е значително силна од HCl, а нејзината дисоцијација е 5000 пати поголема. Безводната оцетна киселина, дејствува како **диференцирачки** растворувач. Тоа значи дека различни киселини во неа дисоцираат до различен степен и затоа имаат различни јачини.

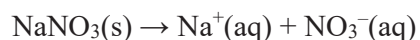
4.2. Киселинско-базни својства на солите

Солите се силни електролити кои во вода целосно дисоцираат на јони. Поимот **хидролиза на соли** опишува реакција со вода на анјоните или на катјоните, или на обата вида јони од една сол. Хидролизата на солите обично влијае врз pH на растворот.

4.2.1. Соли што образуваат неутрални раствори

Солите што содржат катјон на алкален или земноалкален метал (освен Be²⁺) и анјон кој е конјугирана база на силна киселина (на пр. Cl⁻, Br⁻ и NO₃⁻), **не подлежат на хидролиза** во значителен степен и затоа нивните раствори се сметаат за **неутрални**.

Пример: Кога NaNO₃ се раствора во вода, целосно дисоцира на следниот начин:



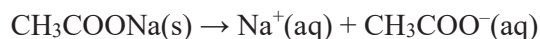
Бидејќи солта е образувана од силна киселина и силна база, хидратизираните натриумови јони (кои потекнуваат од силната база) ниту се донори ниту се акцептори на водородни јони, додека NO₃⁻ се конјугирана база на силната киселина HNO₃ и немаат афинитет кон H⁺.

Според тоа, растворот кој содржи Na^+ и NO_3^- е неутрален, со рН околу 7 (при 25 °C), и кај овие раствори вредноста на рН зависи само од дисоцијацијата на водата и јонскиот производ на водата K_w .

4.2.2. Соли што образуваат базни раствори

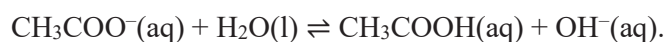
Растворите на соли добиени од силна база и слаба киселина во воден раствор се однесуваат како слаби бази.

Пример: Дисоцијацијата на CH_3COONa во вода е целосна и може да се прикаже со равенка за рамнотежата:



Бидејќи хидратизираните натриумови јони потекнуваат од силна база, немаат ниту кисели ниту базни својства, додека ацетатните јони се конјугирана база на слабата киселина CH_3COOH и затоа имаат афинитет спрема H^+ .

Реакцијата на хидролиза е дадена со рамнотежната равенка:



Бидејќи при оваа реакција се образуваат OH^- , растворот од натриум ацетат ќе биде базен.

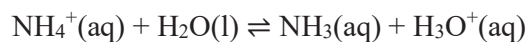
4.2.3. Соли што образуваат кисели раствори

Растворите на соли добиени од силна киселина и слаба база во воден раствор се однесуваат како слаби киселини.

Пример: Дисоцијацијата на NH_4Cl во вода е целосна и може да се прикаже со рамнотежната равенка:



Како конјугирана база на силната киселина, Cl^- немаат афинитет кон H^+ и немаат тенденција за хидролиза. Од друга страна пак, NH_4^+ се конјугирана киселина на слабата база NH_3 и стапуваат во рамнотежни процеси со водата што е проследено со образување хидрониумови јони:



или едноставно



Бидејќи при оваа реакција се образуваат хидрониум јони, растворот од амониум хлорид ќе биде кисел.

Во принцип *сите* метални јони (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и Be^{2+}) реагираат со водата и образуваат кисел раствор. Но степенот на хидролиза е најизразен кај мали метални катјони со голем полнеж, така што „компактниот“ високонаелектризиран катјон поефективно ја поларизира О–Н врската и ја олеснува јонизацијата.

Пример: AlCl_3 се раствора во вода, Al^{3+} се хидратизираат во форма на $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$:



4.2.4. Соли кај кои хидролизираат и катјонот и анјонот

Кај солите изведени од слаба киселина и слаба база хидролизираат и катјонот и анјонот. Каква ќе биде киселоста/базноста на растворите добиени од ваков вид соли зависи од релативната јачина на слабата киселина и слабата база.

Доколку K_b за анјонот има поголема вредност од K_a за катјонот ($K_b > K_a$), растворот ќе биде базен, бидејќи анјоните хидролизираат во поголем степен од катјоните и при рамнотежата се образуваат повеќе хидроксидни во однос на хидрониум јони.

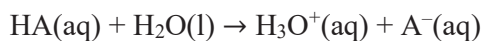
Ако K_b за анјонот има помала вредност од K_a за катјонот ($K_b < K_a$), тогаш растворот ќе биде кисел, бидејќи катјоните хидролизираат во поголем степен од анјоните.

Во случај кога $K_b \approx K_a$, растворот е речиси неутрален.

4.3. Пресметување pH на раствори

4.3.1. pH на раствори на силни киселини и силни бази

При растворање на силна киселина (HA) во воден раствор настануваат рамнотежите прикажани со равенките:



Концентрацијата на H_3O^+ во растворот потекнува од дисоцијацијата на силната киселина (која е еднаква на почетната, аналитичка концентрација на киселината, c_a) и дисоцијацијата на водата, каде рамнотежните концентрации (се означуваат со средни загради) на H_3O^+ и OH^- се еднакви, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Вкупната концентрација на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ во растворот ќе биде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{киселина}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = c_a + [\text{OH}^-].$$

Од $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ следува:

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

Со замена на оваа концентрација во горниот израз се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Во зависност од концентрацијата на силната киселина, рН се пресметува на два начина:

1. **За поконцентрирани раствори на силни киселини**, каде $c_a \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ (или $c_a^2 \gg 4K_w$) може да се смета дека $[\text{H}_3\text{O}^+]$ потекнува само од дисоцијацијата на киселината, т.е. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ која потекнува од дисоцијацијата на водата ќе биде многу помала во однос на онаа од киселината и може да се занемари.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a$$

$$\text{pH} = -\log(c_a / \text{mol L}^{-1})$$

2. **За многу разредени раствори на силни киселини**, каде $c_a \ll 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ($c_a^2 \ll 4K_w$), вакво поедноставување не е можно, бидејќи $[\text{H}_3\text{O}^+]$ кои потекнуваат од дисоцијацијата на киселината и водата се споредливи, па за точно определување на рН мора да се земат предвид двете дисоцијации:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

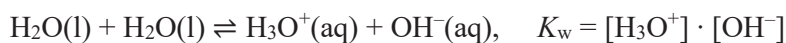
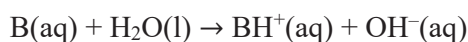
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

Оваа квадратна равенка има две решенија, но само едно од нив има физичко значење, и тоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol L}^{-1})$$

При растворање на силна база (В) во воден раствор настануваат рамнотежите прикажани со равенките:



Концентрацијата на OH^- во растворот потекнува од дисоцијацијата на силната база (која е еднаква на почетната, аналитичка концентрација на базата, c_b) и дисоцијацијата на водата, каде рамнотежните концентрации на H_3O^+ и OH^- се еднакви, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Вкупната концентрација на $[\text{OH}^-]$ во растворот ќе биде:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{база}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = c_b + [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Од $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ следува:

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

Со замена на оваа концентрација во горниот израз се добива:

$$[\text{OH}^-] = c_b + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}.$$

Во зависност од концентрацијата на силната база, вредноста на рОН се пресметува на два начина:

1. За **поконцентрирани раствори на силни бази**, каде $c_b \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ (или $c_b^2 \gg 4K_w$), може да се смета дека $[\text{OH}^-]$ потекнува само од дисоцијацијата на базата, т.е. $[\text{OH}^-]$ која потекнува од дисоцијацијата на водата ќе биде многу помала во однос на таа од базата и може да се занемари.

$$[\text{OH}^-] = c_b$$

$$\text{pOH} = -\log(c_b / \text{mol L}^{-1}), \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

2. За **многу разредени раствори на силни бази**, каде $c_b \ll 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ (или $c_b^2 \ll 4K_w$), вакво поедноставување не е можно, бидејќи $[\text{OH}^-]$ кои потекнуваат од дисоцијацијата на базата и водата се блиски и споредливи, па за точно определување на рОН мора да се земат предвид и двете дисоцијации.

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

$$[\text{OH}^-]^2 - c_b [\text{OH}^-] - K_w = 0$$

Оваа квадратна равенка има две решенија, но само едно од нив има физичко значење, и затоа:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_w}}{2}$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1}), \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

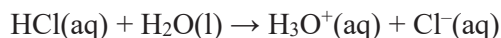
Пример 4.1:

Да се пресметаат рН-вредностите на:

- А. раствор на HCl со концентрација 0,100 mol/L,
- В. раствор на Ba(OH)₂ со концентрација 0,012 mol/L.

Решение:

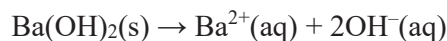
- А. HCl во воден раствор се однесува како силна киселина и е целосно дисоцирана.



Концентрацијата на растворот на HCl е 0,100 mol/L, што значи дека станува збор за поконцентриран раствор, т.е. $c_a \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, па рН се пресметува според изразот:

$$\text{pH} = -\log(c_a / \text{mol L}^{-1}) = -\log(0,100) = 1,00$$

- В. Ba(OH)₂ во воден раствор се однесува како силна база и е целосно дисоцирана.



Значи, од еден mol Ba(OH)₂ се добиваат 2 mol OH⁻.

$$n(\text{OH}^-) = 2 \cdot n[\text{Ba}(\text{OH})_2]$$

$$n = c V$$

$$V(\text{OH}^-) = V[\text{Ba}(\text{OH})_2]$$

$$c(\text{OH}^-) = 2 \cdot c[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 0,012 \text{ mol/L} = 0,024 \text{ mol/L}$$

Бидејќи станува збор за поконцентриран раствор на силна база, каде што $c_b \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, за пресметување на pOH се користи поедноставен израз, т.е.

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-) = -\log (0,024) = 1,62$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14,00 - 1,62 = 12,38$$

Пример 4.2:

Да се пресмета pH на растворот кој се добива со разредување на 5,00 mL комерцијален реагенс од HCl ($w = 38 \%$, $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$, $36,5 \text{ g/mol}$) со вода до 500,0 mL.

Решение:

За да се пресмета pH на вака добиениот раствор од силна киселина, потребно е прво да се пресмета аналитичката концентрација на разредениот раствор на киселината, а потоа неговата pH-вредност. Почетната концентрација на комерцијалниот реагенс може да се пресмета според изразот:

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{\rho \cdot w}{M} = \frac{1,19 \cdot 10^3 \text{ g/L} \cdot 0,38}{36,5 \text{ g/mol}} = 12,38 \text{ mol/L}$$

Од овој раствор се земени 5,00 mL, што значи $V_1 = 5,00 \text{ mL}$, и растворот е разреден до конечен волумен $V_2 = 500,0 \text{ mL}$. Според тоа:

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{12,38 \text{ mol/L} \cdot 5,00 \text{ mL}}{500,0 \text{ mL}} = 0,124 \text{ mol/L}$$

Бидејќи станува збор за поконцентриран раствор на силна киселина, за pH се добива:

$$\text{pH} = -\log (c_a / \text{mol L}^{-1}) = -\log (0,124) = 0,91.$$

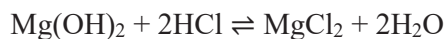
Пример 4.3:

Да се пресмета теоретската pH-вредност, ако 0,1020 g на Mg(OH)₂ (58,33 g/mol) се измешани со:

- A. 75,00 mL воден раствор на HCl со концентрација 0,0600 mol/L.
- B. 20,00 mL воден раствор на NaOH со концентрација 0,0100 mol/L.

Решение:

- А. За да може да се определи рН-вредноста на добиениот раствор, потребно е прво да се запише равенката на реакцијата и да се пресметаат почетните количества на реактантите.



Според оваа реакција:

$$n(\text{HCl})_{\text{реакција}} = 2 \cdot n[\text{Mg}(\text{OH})_2].$$

Почетните количества на двата реактанта се:

$$n(\text{HCl})_0 = c \cdot V(\text{HCl}) = 0,0600 \text{ mol/L} \cdot 0,07500 \text{ L} = 0,004500 \text{ mol}$$

$$n[\text{Mg}(\text{OH})_2]_0 = \frac{m[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{M[\text{Mg}(\text{OH})_2]} = \frac{0,1020 \text{ g}}{58,33 \text{ g/mol}} = 0,001749 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{реакција}} = 2 \cdot n[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 0,001749 \text{ mol} = 0,003497 \text{ mol}$$

Ако се споредат почетното количество на HCl и количеството кое е потребно за да изреагира со Mg(OH)₂, може да се утврди дека количеството на HCl е во вишок.

$$n(\text{HCl})_{\text{вишок}} = n(\text{HCl})_0 - n(\text{HCl})_{\text{реакција}} = 0,004500 \text{ mol} - 0,003497 \text{ mol} = 0,001003 \text{ mol}$$

По мешањето во растворот има MgCl₂, чиешто количество е еднакво на количеството на Mg(OH)₂, вишок HCl и вода.

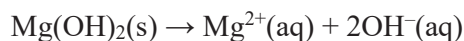
Како што е познато од претходно, бидејќи MgCl₂ е сол која потекнува од силна киселина и база, ниту Mg²⁺ ниту Cl⁻ немаат тенденција да се врзуваат со OH⁻ и H⁺, соодветно, па според тоа дисоцијацијата на MgCl₂ нема да има никаков придонес врз рН. Тоа значи дека рН ќе зависи само од јонизацијата на вишокот HCl и молекулите на вода. Затоа сега се пресметува концентрацијата на HCl по мешањето.

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})_{\text{вишок}}}{V(\text{HCl})} = \frac{0,001003 \text{ mol}}{0,07500 \text{ L}} = 0,01337 \text{ mol/L}$$

Бидејќи станува збор за поконцентриран раствор на силна киселина, за рН се добива:

$$\text{pH} = -\log(c_a / \text{mol L}^{-1}) = -\log(0,01337) = 1,88.$$

- В. Во овој случај настанува мешање на две силни бази и концентрацијата на OH⁻ зависи од јонизацијата на двете бази. Притоа се воспоставуваат дисоцијациите запишани со равенките:



Според тоа, вкупното количество на хидроксидни јони во растворот е:

$$[\text{OH}^{-}] = [\text{OH}^{-}]_{\text{Mg}(\text{OH})_2} + [\text{OH}^{-}]_{\text{NaOH}}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2 \cdot n[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 2 \cdot \frac{m[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{M[\text{Mg}(\text{OH})_2]} = 2 \cdot \frac{0,1020 \text{ g}}{58,33 \text{ g/mol}} = 0,003497 \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{NaOH}} = n(\text{NaOH}) = c \cdot V(\text{NaOH}) = 0,0100 \text{ mol/L} \cdot 0,02000 \text{ L} = 0,0002000 \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{вкупно}} = n(\text{OH}^-)_{\text{Mg}(\text{OH})_2} + n(\text{OH}^-)_{\text{NaOH}} = 0,003697 \text{ mol}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{вкупно}}}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,003697 \text{ mol}}{0,02000 \text{ L}} = 0,1849 \text{ mol/L}$$

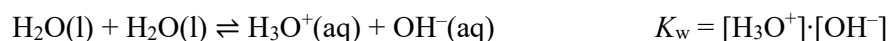
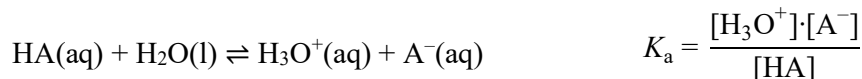
Бидејќи станува збор за поконцентриран раствор на силна база, за рН се добива:

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]/\text{mol L}^{-1}) = -\log(0,1849) = 0,73$$

$$\text{pH} = 14 - 0,73 = 13,27$$

4.3.2. рН на раствори на слаби киселини и слаби бази

При растворање на слаба киселина (НА) во воден раствор настануваат рамнотежите:



Бидејќи се работи за слаби киселини кои не дисоцираат целосно, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ што потекнува од киселината не е еднаква на аналитичката (почетна) концентрација на киселината, па затоа е потребно да се примени законот за дејство на масите и да се земе предвид и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ што потекнува од дисоцијацијата на водата.

За **умерено слаби киселини**, кога $K_a \cdot c_a \gg K_w$, вредноста на рН, т.е. $[\text{H}_3\text{O}^+]$, се пресметува од изразот за K_a .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Рамнотежната концентрација на киселината што ќе остане недисоцирана, $[\text{HA}]$, е еднаква на разликата од почетната (аналитичка) концентрација и рамнотежната концентрација на оној дел што дисоцирал и дал протони, $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Рамнотежната концентрација на A^- , $[\text{A}^-]$, е еднаква на $[\text{H}_3\text{O}^+]$, бидејќи при дисоцијација на монопротонска киселина овие концентрации се еднакви.

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Според тоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Со преуредување на овој израз се добива квадратна равенка:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot c_a = 0.$$

Оваа квадратна равенка има две решенија, но само едно има физичко значење, и затоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a c_a}}{2}.$$

За **многу слаби киселини**, кога $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_a$, може да се воведо поедноставување во изразот:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Бидејќи $c_a - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_a$, горниот израз се сведува на:

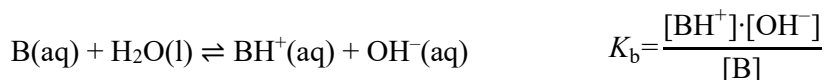
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

т.е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}.$$

И во двата случаја $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol L}^{-1})$.

При растворање на слаба база (B) во воден раствор настануваат следните рамнотежи:



Бидејќи се работи за слаби бази кои не дисоцираат целосно, $[\text{OH}^-]$ што потекнува од базата не е еднаква на аналитичката (почетна) концентрација на базата, па затоа е потребно да се примени законот за дејство на масите, како и да се земе предвид $[\text{OH}^-]$ која потекнува од дисоцијацијата на водата.

За **умерено слаби** бази, кога $K_b \cdot c_b \gg K_w$, вредноста на pOH , т.е. $[\text{OH}^-]$, се пресметува од изразот за K_b .

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Рамнотежната концентрација на базата што ќе остане недисоцирана, [B] е еднаква на разликата од почетната (аналитичка) концентрација и рамнотежната концентрација на оној дел што дисоцирал и дал хидроксидни јони, [OH⁻].

$$[B] = c_b - [OH^-]$$

Рамнотежната концентрација на BH⁺, [BH⁺], е еднаква на [OH⁻], бидејќи при дисоцијација на монопротонска база овие концентрации се еднакви.

$$[BH^+] = [OH^-]$$

Според тоа:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_b - [OH^-]}{[OH^-]}$$

Со преуредување на овој израз се добива квадратна равенка:

$$[OH^-]^2 + K_b \cdot [OH^-] - K_b \cdot c_b = 0.$$

Оваа квадратна равенка има две решенија, но само едно има физичко значење, и затоа:

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 K_b c_b}}{2}.$$

За **многу слаби бази**, кога [OH⁻] ≪ c_b, може да се воведо поедноставување во изразот:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_b - [OH^-]}{[OH^-]}.$$

Бидејќи c_b - [OH⁻] ≈ c_b, горниот израз се сведува на:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_b}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$$

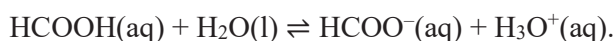
И во двата случаја pOH = -log ([OH⁻] / mol L⁻¹), а pH = 14 - pOH.

Пример 4.4:

Да се пресмета pH-вредноста на раствор на мравска киселина, HCOOH, со концентрација 0,100 mol/L. K_a = 1,8 · 10⁻⁴ mol/L.

Решение:

При растворање на мравска киселина во вода настанува дисоцијација, која може да се опише со равенката:



При пресметување на концентрацијата на H_3O^+ прво се поаѓа од поедноставниот израз за пресметување:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Бидејќи не е исполнет условот $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_a$, треба да се искористи проширениот израз за пресметување на $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a c_a}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

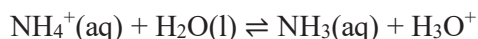
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol L}^{-1} = 2,38$$

Пример 4.5:

Да се пресмета pH на раствор од амониум нитрат, NH_4NO_3 , со концентрација $0,100 \text{ mol/L}$. $K_b(\text{NH}_3) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Решение:

Амониум нитрат, NH_4NO_3 , е сол која потекнува од слаба база и силна киселина. При растворање на солта во вода настанува дисоцијација, која може да се опише со равенките:



Според тоа, при растворање на NH_4NO_3 во вода ќе се образува слабо кисел раствор и затоа пресметувањето на pH е со помош на изразите кои се применуваат за пресметување на pH на слаби киселини. При пресметување на концентрацијата на H_3O^+ повторно се поаѓа од поедноставниот израз за пресметување:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}.$$

Со оглед на тоа дека е дадена K_b за NH_3 , $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, прво треба да се пресмета соодветната K_a за NH_4^+ :

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}.$$

За $[\text{H}_3\text{O}^+]$ се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L},$$

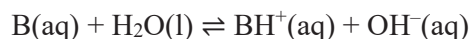
бидејќи е исполнет условот $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_a$, $\text{pH} = -\log (7,5 \cdot 10^{-6}) = 5,12$.

Пример 4.6:

Растворот на една слаба монопротонска база со концентрација 0,200 mol/L има рН-вредност 10. Да се пресмета pK_b на базата.

Решение:

Дисоцијацијата на слаба монопротонска база во воден раствор може да се прикаже со следната равенка:



Константата на дисоцијацијата на базата, K_b , е дадена со изразот:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Ако се има предвид реакцијата на јонизација и изразот за пресметување на K_b , може да се утврди дека $[OH^-] = [BH^+]$ и $[B] = c_b - [OH^-]$. Според тоа, за да се пресмета K_b , треба да се познати $[OH^-]$ и почетната (аналитичка) концентрација на базата.

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{c_b - [OH^-]}$$

Бидејќи е познато дека рН-вредноста на растворот е 10, следува дека:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10 = 4,$$

$$[OH^-] = \text{antilog}(-pOH) = 10^{-pOH} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

Со замена во изразот се добива:

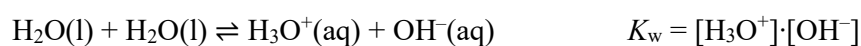
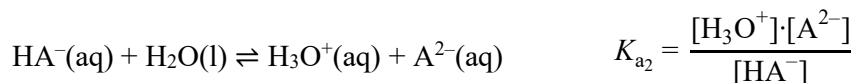
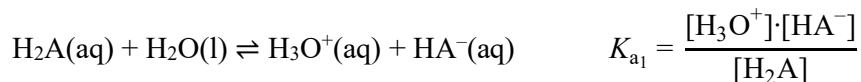
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b - [OH^-]} = \frac{(1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2}{2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 5,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$pK_b = -\log K_b = 7,3$$

4.3.3. рН на полипротонски киселини и бази

Многу киселини и бази се полипротонски, што значи дека можат да даваат или примаат повеќе протони. Тие дисоцираат во повеќе степени, а за секој степен на дисоцијацијата може да се напише соодветна константа која ја карактеризира рамнотежата.

При растворање на дипротонска киселина (H_2A) настануваат рамнотежите опишани со следните равенки.



За да биде исполнет условот за баланс на маса, збирот на различните форми на супстанцата во растворот треба да е еднаков на почетната, односно аналитичката концентрација на киселината:

$$c_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Од друга страна, за да биде исполнет условот за баланс на полнеж, рамнотежната концентрација на јоните со позитивен полнеж треба да е еднаква на збирот на рамнотежните концентрации на јоните со негативен полнеж:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Ако се земат предвид сите променливи во овој систем, може да се забележи дека има недисоцирани молекули H_2A и четири јонски видови: H_3O^+ , HA^- , A^{2-} и OH^- . Според тоа, за пресметување на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ треба да се формира систем од пет равенки со пет непознати.

Во одредени случаи, кога $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ и $K_{a2} \ll K_{a1}$ (тогаш ќе се смета дека најголем дел H_3O^+ потекнуваат од првата дисоцијација), може да се направи упростување и да се применат истите изрази како за пресметување на рН на слаби монопротонски киселини.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4 K_{a1} c_a}}{2}$$

или за многу слаби киселини:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c_a}$$

Вакво упростување не може да се направи ако K_{a1} и K_{a2} имаат блиски вредности. На сосема ист начин полипротонските бази можат да се сведат на монопротонски.

Пример 4.7:

Да се пресмета рН-вредноста на раствор на сулфуреста киселина, H_2SO_3 , со концентрација 0,100 mol/L. $K_{a1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $K_{a2} = 6,6 \cdot 10^{-8}$ mol/L

Решение:

Бидејќи разликата помеѓу K_{a1} и K_{a2} е поголема од пет реда на величина, може да се смета дека H_3O^+ кои настануваат при првата дисоцијација се доминантни. Прво се применува поедноставниот израз за слаба монопротонска киселина:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c_a} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}} = 3,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L},$$

но бидејќи $[\text{H}_3\text{O}^+]$ не е многу помала од c_a , треба да се примени посложениот израз:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4 K_{a1} c_a}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} + \sqrt{(1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}}}{2}$$

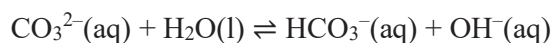
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 1,54$$

Пример 4.8:

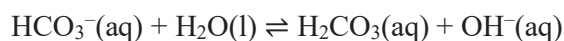
Да се пресмета pH на раствор на натриум карбонат, Na_2CO_3 , со концентрација од 0,100 mol/L. За H_2CO_3 : $K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ и $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$.

Решение:

Na_2CO_3 е сол која потекнува од силна база и слаба дипротонска киселина. CO_3^{2-} во воден раствор се однесуваат како слаба дипротонска база и тоа може да се прикаже со следните равенки на реакциите:



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Бидејќи двете константи се разликуваат за четири реда на величина, системот може да се третира како слаба монопротонска база.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} c_b} = \sqrt{2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}} = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Бидејќи $[\text{OH}^-]$ не е многу помала од c_b , треба да се користи сложенитот израз:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{b1} + \sqrt{K_{b1}^2 + 4 K_{b1} c_b}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + \sqrt{(2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,458 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; \quad \text{pOH} = 2,35; \quad \text{pH} = 11,65$$

Пример 4.9:

Да се пресмета pH на раствор на фосфорна киселина, H_3PO_4 , со концентрација 5,0 mol/L. $K_{a1} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ и $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$.

Решение:

Фосфорната киселина е трипротонска киселина која дисоцира во три чекори и се карактеризира со три константи на дисоцијација. Ако се споредат вредностите на константите на дисоцијација, може да се забележи дека првата и втората, како и втората и третата константа, се разликуваат за пет реда на величина. Врз основа на нивните вредности, концентрацијата на H_3O^+ која потекнува од првата дисоцијација е доминантна и затоа и кај неа пресметувањето на рН може да се сведе на користење израз за пресметување на рН кој се користи за слаби монопротонски киселини.

Во овој случај ќе биде разгледано колкава е разликата во концентрацијата на H_3O^+ и во вредноста на рН, ако се земе предвид упростувањето или ако се искористи сумата од концентрациите на H_3O^+ која ги зема предвид (или вклучува) сите три дисоцијации.

Дисоцијацијата на H_3PO_4 во првиот чекор е дадена со следната равенка:



За првиот чекор на дисоцијацијата може да се искористи изразот:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4 K_{a1} c_a}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{-7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} + \sqrt{(7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 5,0 \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1,862 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Дисоцијацијата на H_3PO_4 во вториот чекор е дадена со изразот:



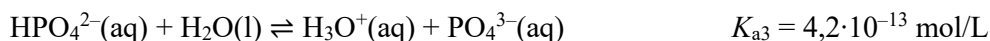
За вториот чекор на дисоцијацијата $c_{a2} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1,862 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ и може да се искористи изразот:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{-K_{a2} + \sqrt{K_{a2}^2 + 4 K_{a2} c_{a2}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{-6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} + \sqrt{(6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot 1,862 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Дисоцијацијата на H_3PO_4 во третиот чекор е дадена со:



За третиот чекор на дисоцијацијата $c_{a3} = [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ и може да се искористи изразот:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = \frac{-K_{a3} + \sqrt{K_{a3}^2 + 4 K_{a3} c_{a3}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = \frac{-4,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} + \sqrt{(4,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 4,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \cdot 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Значи, за $[\text{H}_3\text{O}^+]$ се добиваат вредностите:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1,862 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_3 = 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Ако се споредат вредностите, може да се види дека $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_2$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]_3$. Доколку рН-вредноста на растворот се пресмета само од $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$, за концентрацијата на H_3O^+ која потекнува само од првата дисоцијација се добива:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_1/\text{mol L}^{-1} = -\log(1,862 \cdot 10^{-1}) = 0,73$$

Ако рН-вредноста на растворот се пресмета од сумата на концентрациите на H_3O^+ , се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{вкупно}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]_3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{вкупно}} = 1,862 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} + 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} = 1,86279 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L},$$

од каде следува: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol L}^{-1} = -\log(1,86279 \cdot 10^{-1}) = 0,7298 \sim 0,73$.

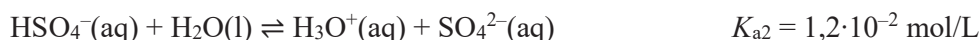
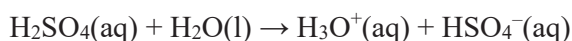
Пример 4.10:

Да се пресмета рН на раствор на сулфурна киселина, H_2SO_4 , со концентрација од $0,100 \text{ mol/L}$. $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Решение:

Сулфурната киселина е специфичен тип дипротонска киселина, која во првиот степен на дисоцијација се однесува како силна киселина и е целосно дисоцирана, додека во вториот степен на дисоцијација е делумно дисоцирана, иако вредноста за константата на дисоцијација е голема. Со оглед на тоа дека станува збор за специфичен тип киселина, постојат поголем број грешки кои би можеле да се направат при пресметување на рН.

При растворање на H_2SO_4 во вода настануваат дисоцијациите:



Според тоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{вкупно}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-} = c_a + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-}$$

H_2SO_4 во првата дисоцијација е целосно дисоцирана, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [\text{HSO}_4^-] = c_a$, додека во вториот степен на дисоцијацијата таа е делумно дисоцирана, па затоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-} = \frac{-K_{a2} + \sqrt{K_{a2}^2 + 4 K_{a2} c_a}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-} = \frac{-1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} + \sqrt{(1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-} = 2,9157 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Според тоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{вкупно}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} + 2,9157 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 1,29157 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol L}^{-1} = -\log(1,29157 \cdot 10^{-1}) = 0,889$$

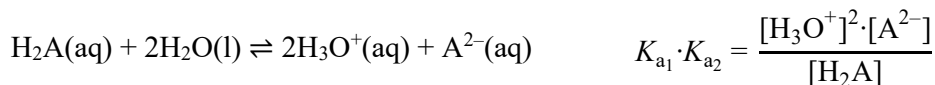
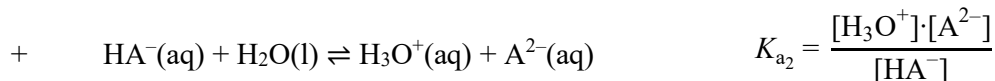
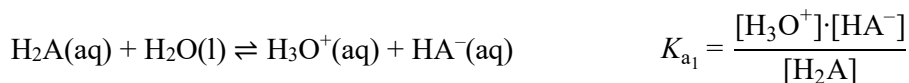
Ако се земе предвид само првата дисоцијација, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, тогаш за pH се добива дека е 1,00.

Понекогаш може да се направи грешка и да се смета дека H_2SO_4 е силна киселина која е целосно дисоцирана и да се смета дека $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot c_a = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, а тогаш за pH се добива дека изнесува 0,699.

4.3.3.1. Концентрации на одделни форми на полипротонски киселини при дадена pH-вредност

Растворите на полипротонските киселини, покрај непротонирана киселина содржат и нејзини анјонски форми чии концентрации зависат од pH-вредноста на растворот. Ако е потребно да се определи концентрацијата на некоја форма при дадена pH-вредност, пресметувањето се врши врз основа на познавањето на уделот на секоја форма α , како функција од pH.

Реакциите на дисоцијација на една дипротонска киселина, H_2A , заедно со соодветните константи се поврзани со рамнотежите:



Ако вкупната аналитичка концентрација на киселината во сите нејзини форми се означи со c_a , равенката за баланс на маса ќе биде:

$$c_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}].$$

Ако со α_n се означи уделот на одредена форма во однос на вкупната концентрација, каде n го покажува бројот на протони што ги дава појдовната киселина, тогаш може уделите на секоја форма од киселината H_2A да се означат на следниот начин:

$$\alpha_0 = \alpha(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_a} \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = \alpha_0 \cdot c_a$$

$$\alpha_1 = \alpha(\text{HA}^-) = \frac{[\text{HA}^-]}{c_a} \Rightarrow [\text{HA}^-] = \alpha_1 \cdot c_a$$

$$\alpha_2 = \alpha(\text{A}^{2-}) = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_a} \Rightarrow [\text{A}^{2-}] = \alpha_2 \cdot c_a$$

и при што $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$.

За да се изведат изрази за α кои ќе бидат функција само од константите на дисоцијација и pH-вредноста на растворот, потребно е наместо рамнотежните концентрации на HA^- и A^{2-} да се искористат константите на рамнотежа, па според тоа се добива:

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Ако овие изрази се заменат во изразот за c_a , се добива:

$$c_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$c_a = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Соодветни замени се направени и во изразите за α .

$$\alpha_0 = \alpha(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_a}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$\alpha_1 = \alpha(\text{HA}^-) = \frac{[\text{HA}^-]}{c_a}$$

$$\alpha_1 = \frac{\frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{[\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{\frac{K_{a_1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]}}{[H_3O^+]^2 \cdot [H_2A] + [H_3O^+] \cdot K_{a_1} \cdot [H_2A] + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3O^+] \cdot K_{a_1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2 \cdot [H_2A] + [H_3O^+] \cdot K_{a_1} \cdot [H_2A] + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} \cdot [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$\alpha_2 = \alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{c_a}$$

$$\alpha_2 = \frac{\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2}}{[H_2A] + \frac{K_{a_1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2}}{[H_3O^+]^2 \cdot [H_2A] + [H_3O^+] \cdot K_{a_1} \cdot [H_2A] + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2 \cdot [H_2A] + [H_3O^+] \cdot K_{a_1} \cdot [H_2A] + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

Овие изрази можат да се применуваат за различни полипротонски киселини. Во општ случај за полипротонска киселина од типот H_nA , каде n е број на протони, важат следните изрази за α .

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n + K_{a_1} \cdot [H_3O^+]^{n-1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \dots \cdot K_n}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} \cdot [H_3O^+]^{n-1}}{[H_3O^+]^n + K_{a_1} \cdot [H_3O^+]^{n-1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \dots \cdot K_n}$$

.....

$$\alpha_n = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \dots \cdot K_n}{[H_3O^+]^n + K_{a_1} \cdot [H_3O^+]^{n-1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \dots \cdot K_n}$$

Пример 4.14:

Да се пресметаат рамнотежните концентрации на $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ во раствор подготвен со растворање на 2,00 g оксална киселина (90,03 g/mol) во 200,0 mL вода. pH-вредноста на растворот е нагодена на 4. $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 2,00 \text{ g} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= 200,0 \text{ mL} \\ \text{pH} &= 4 \\ K_{a1} &= 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}; K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned} \quad \begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= ? \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= ? \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= ? \end{aligned}$$

Станува збор за дипротонска киселина која дисоцира во два степенa и во воден раствор има три различни форми. За да може да се определат рамнотежните концентрации на сите одделни форми, прво треба да се одредат соодветните удели, α , и да е позната почетната аналитичка концентрација на киселината во растворот.

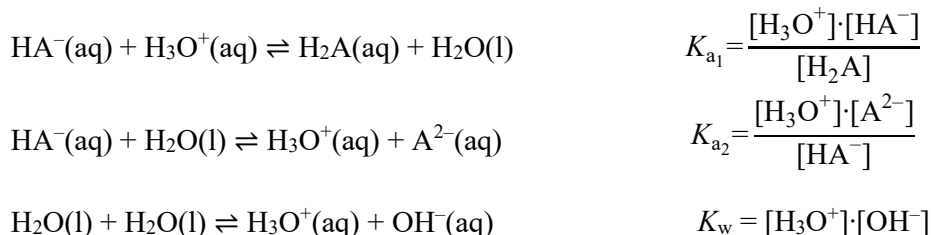
$$\begin{aligned} c_a &= \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2,00 \text{ g}}{90,03 \text{ g/mol} \cdot 0,2000 \text{ L}} = 0,111 \text{ mol/L} \\ \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ \alpha_0 &= \frac{(1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2}{(1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ \alpha_0 &= 0,001158 \\ \alpha_1 &= \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ \alpha_1 &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}{(1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ \alpha_1 &= 0,6486 \\ \alpha_2 &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ \alpha_2 &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}{(1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ \alpha_2 &= 0,3508 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{HC}_2\text{O}_4^- \text{ и } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \\ [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= \alpha_0 \cdot c_a = 0,001158 \cdot 0,111 \text{ mol/L} = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \alpha_1 \cdot c_a = 0,6486 \cdot 0,111 \text{ mol/L} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \alpha_2 \cdot c_a = 0,3508 \cdot 0,111 \text{ mol/L} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

4.3.4. pH на раствори од кисели соли (амфолити)

Хидроген и дихидроген соли кои се добиени при реакција на силна база и слаба полипротонска киселина во воден раствор можат да се однесуваат и како донори и како акцептори на протони. Примери за ваков тип соли се NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaHC_2O_4 и други. Тоа што ваквите соли во воден раствор имаат специфичен начин на однесување влијае и врз начинот на кој се пресметува pH на растворот на овие соли.

При растворање на сол од типот NaHA во воден раствор се воспоставуваат рамнотежите:



Според тоа, произлегува дека концентрацијата на H_3O^+ во растворот зависи од дисоцијацијата на HA^- , дисоцијацијата на H_2O , но и од тенденцијата HA^- да се сврзува со H_3O^+ и да се образува H_2A . Значи:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}^-} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{A}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Од рамнотежните реакции може да се забележи дека $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}^-} = [\text{A}^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}]$, и $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]$, па според тоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-].$$

Ако наместо овие концентрации се искористат константите на рамнотежа, се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Сега треба изразот да се помножи со $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и да се преуреди за да се добие зависноста на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ само од познати промениливи.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a2} \cdot [\text{HA}^-] - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a1}} + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot \left[1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}} \right] = K_{a2} \cdot [\text{HA}^-] + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}}} = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}^-] + K_w}{\frac{K_{a1} + [\text{HA}^-]}{K_{a1}}} = \frac{K_{a1} \cdot (K_{a2} \cdot [\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}$$

Ако се смета дека $[\text{HA}^-] = c_{\text{сол}}$, тогаш за $[\text{H}_3\text{O}^+]$ се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot (K_{a2} \cdot c_{\text{сол}} + K_w)}{K_{a1} + c_{\text{сол}}}}$$

Ако $K_w \ll K_{a2}$ и $K_{a1} \ll c_{\text{сол}}$, тогаш изразот може да се упрости и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ да зависи само од константите на дисоцијација.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

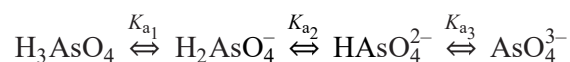
Пример 4.11:

Да се пресметаат рН-вредностите на раствор на натриум дихидрогенарсенат, NaH_2AsO_4 , со концентрација од 0,0025 mol/L, и на раствор на натриум хидрогенарсенат, Na_2HAsO_4 , со концентрација од 0,100 mol/L. За H_3AsO_4 , $K_{a1} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $K_{a2} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ mol/L и $K_{a3} = 3,2 \cdot 10^{-12}$ mol/L.

Решение:

И двата вида соли се добиени при реакција на натриум хидроксид и арсенова киселина и имаат тенденција да примаат и даваат протони, што значи дека може да се класифицираат како кисели соли или амфолити.

Прво се запишуваат рамнотежните форми на арсеновата киселина кои настануваат при нејзина дисоцијација во вода:



Кај растворот од натриум дихидрогенарсенат, NaH_2AsO_4 , со концентрација од 0,0025 mol/L, застапена е формата H_2AsO_4^- која се наоѓа помеѓу K_{a1} и K_{a2} . Бидејќи K_{a1} не е многу помала од $c_{\text{сол}}$, треба да се примени проширениот израз за пресметување на рН кај амфолити, т.е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot (K_{a2} \cdot c_{\text{сол}} + K_w)}{K_{a1} + c_{\text{сол}}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot (1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 0,0025 \text{ mol/L} + 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2)}{5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} + 0,0025 \text{ mol/L}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol L}^{-1} = -\log(1,38 \cdot 10^{-5}) = 4,86$$

Кај растворот од натриум хидрогенарсенат, Na_2HAsO_4 , со концентрација од 0,100 mol/L, застапена е формата HAsO_4^{2-} која се наоѓа помеѓу K_{a2} и K_{a3} . Бидејќи K_{a2} е многу помала од $c_{\text{сол}}$, треба да се примени упростиот израз за пресметување на рН кај амфолити, т.е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,52 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

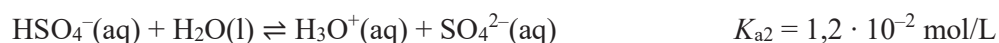
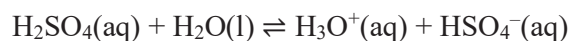
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol L}^{-1} = -\log(5,52 \cdot 10^{-10}) = 9,22$$

Пример 4.12:

Да се пресмета pH на раствор на NaHSO_4 со количествена концентрација $0,100 \text{ mol/L}$.

Решение:

Со оглед дека станува збор за хидроген сол, многу често може да настане забуна дека NaHSO_4 се однесува како амфолит. Но, како што е напоменато погоре, NaHSO_4 потекнува од H_2SO_4 која во прва дисоцијација се однесува како силна киселина, и NaOH како силна база. Имајќи ги предвид рамнотежите кои настануваат при растворање на H_2SO_4 во вода,



може да се заклучи дека NaHSO_4 во воден раствор се однесува како слаба киселина и дека HSO_4^- имаат тенденција само да даваат протони, но не и да примаат. Затоа тука треба да се примени изразот за пресметување на pH на слаби киселини.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot c_a} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}} = 3,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Бидејќи $[\text{H}_3\text{O}^+]$ не е многу помала од c_a , треба да се примени посложениот израз.

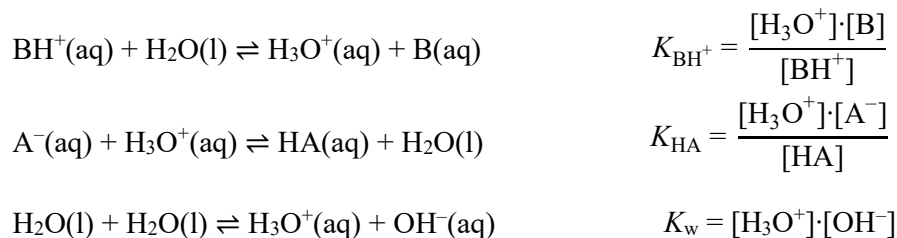
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a2} + \sqrt{K_{a2}^2 + 4 K_{a2} c_a}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} + \sqrt{(1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})^2 + 4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ mol/L}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 1,54$$

4.3.5. pH на раствори на соли кај кои хидролизираат и катјонот и анјонот

При дисоцијација на сол добиена од слаба киселина и слаба база, BH^+A^- (NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HCOONH_4 и др.) во воден раствор, се добива слаба катјонска киселина BH^+ и слаба анјонска база A^- . При растворање на сол од типот BH^+A^- во воден раствор настануваат следните рамнотежи:



Според тоа, произлегува дека концентрацијата на H_3O^+ во растворот зависи од дисоцијацијата на BH^+ , дисоцијацијата на H_2O , но и од тенденцијата A^- да се сврзува со H_3O^+ и да се образува HA .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{BH}^+} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}^-} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Од рамнотежните реакции може да се забележи дека $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{BH}^+} = [\text{B}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}^-} = [\text{HA}]$, и $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]$, па според тоа:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}] - [\text{HA}] + [\text{OH}^-].$$

Ако наместо овие концентрации се искористат константите на рамнотежа, се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{BH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Сега изразот треба да се помножи со $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и да се преуреди, за да се добие зависноста на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ само од познатите промениливи и константи.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{BH}^+] - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + K_{\text{w}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot \left[1 + \frac{[\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} \right] = K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{BH}^+] + K_{\text{w}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{BH}^+] + K_{\text{w}}}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}}} = \frac{K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{BH}^+] + K_{\text{w}}}{\frac{K_{\text{HA}} + [\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}}} = \frac{K_{\text{HA}} \cdot (K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{BH}^+] + K_{\text{w}})}{K_{\text{HA}} + [\text{A}^-]}$$

Ако дисоцијацијата на солта BH^+A^- е практично целосна, а при дисоцијација на BH^+ и A^- се добиваат мали и приближно еднакви концентрации, може да се смета дека:

$$[\text{BH}^+] \approx [\text{A}^-] \approx c_{\text{BH}^+\text{A}^-},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}} \cdot (K_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{BH}^+\text{A}^-} + K_{\text{w}})}{K_{\text{HA}} + c_{\text{BH}^+\text{A}^-}}}$$

Ако $K_{\text{HA}} \ll c_{\text{BH}^+\text{A}^-}$ и $K_{\text{w}} \ll K_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{BH}^+\text{A}^-}$, тогаш изразот може да се упрости и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ да зависи само од константите на дисоцијација:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{BH}^+}}$$

Пример 4.13:

Да се пресмета рН-вредноста на раствор на HCOONH_4 со концентрација од $0,010 \text{ mol/L}$. $K_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Решение:

Оваа сол е изградена од слаба киселина и слаба база, па затоа и катјонот и анјонот имаат тенденција да хидролизираат во воден раствор. За да се пресмета рН на растворот, потребна е вредноста на константата на дисоцијација на киселината, $K_a(\text{HCOOH})$ и на константата на дисоцијација на BH^+ , K_{BH^+} (во овој случај на NH_4^+). Со оглед на тоа дека е дадена константата на дисоцијација на NH_3 , а NH_4^+ е конјугираната киселина, чијашто вредност лесно може да се определи како:

$$K(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K(\text{NH}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}.$$

Со примена на едноставниот израз за пресметување на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K(\text{HCOOH}) \cdot K(\text{NH}_4^+)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 6,5$$

Пример 4.14:

Метиламин хидрофлуоридот $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{F}^-$ е сол која се добива при реакција на слабата база метиламин CH_3NH_2 и слабата киселина HF . Да се пресмета рН-вредноста на растворот на оваа сол со концентрација од $0,010 \text{ mol/L}$. $K_a(\text{HF}) = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Решение:

$$K(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 2,27 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

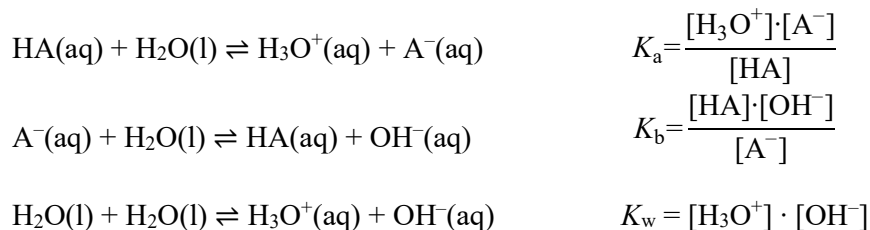
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a(\text{HF}) \cdot K(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} = \sqrt{6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 6,9$$

4.3.6. рН на пуфери

Пуферите се раствори на слаба киселина и нејзина конјугирана база или слаба база и нејзина конјугирана киселина. Тие се карактеризираат со способност да се спротивставуваат на промени на рН кога ограничени количества киселини или бази се додадени во нив. Пуферите содржат и кисели честички кои ги неутрализираат хидроксидните јони и базни честички кои ги неутрализираат хидрониум јоните.

За изведување на израз кој се користи за пресметување на рН се разгледува раствор кој е изграден од слаба киселина HA со концентрација c_a и нејзина конјугирана база A^- во облик на натриумова сол, NaA , со концентрација c_b . Во растворот постојат следните рамнотежи:



Овие рамнотежи се воспоставуваат истовремено, што значи дека си влијаат меѓусебно, и сите изрази за константи на рамнотежа мора да бидат задоволени. Така, за пресметување на pH на пуфер, може да се појде од изразот:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

од каде се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Користејќи ја равенката за баланс на полнеж, која се базира на фактот дека во секој раствор концентрациите на катјоните и анјоните се такви што растворот е неутрален, се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-].$$

Бидејќи NaA во вода е целосно дисоцирана, следува дека $[\text{Na}^+] = c(\text{NaA}) = c(\text{A}^-) = c_b$, па претходниот израз може да се запише како:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + c_b = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-],$$

т.е.

$$[\text{A}^-] = c_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-].$$

Од друга страна, користејќи ја равенката за баланс на маса, според која збирот на рамнотежните концентрации на различните форми на супстанците во растворот е еднаков на збирот на нивните почетни (аналитички) концентрации, произлегува дека:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-} = c_a + c_b$$

$$[\text{HA}] = c_a + c_b - [\text{A}^-] = c_a + c_b - (c_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

Ако изразите за $[\text{A}^-]$ и $[\text{HA}]$ се заменат во изразот за константата,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]},$$

се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{c_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}.$$

За кисели раствори, каде $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, изразот може да се поедностави:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_b + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

За многу слаби киселини, кога $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 0,05 \cdot c_a$, се добива:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{c_b}$$

Ако изразот се логаритмира, се добива:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a}$$

Оваа равенка е позната како равенка на Хендерсон-Хаселбах (Henderson-Hasselbach). Од неа јасно се гледа дека pH на пуферите зависи од константата на ацидитет на слабата киселина и од односот на почетните концентрации на киселината и нејзината конјугирана база (сол).

Пример 4.15:

Да се пресмета pH на раствор добиен со мешање на 50,00 mL раствор на амонијак, NH_4OH , со концентрација од 0,10 mol/L, и 25,00 mL раствор од хлороводородна киселина, HCl , со концентрација од 0,10 mol/L. $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4,75$.

Решение:

$$V(\text{NH}_4\text{OH}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{HCl}) = 25,00 \text{ mL}$$

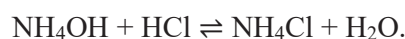
$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4,75$$

$$\text{pH} = ?$$

Во овој пример станува збор за мешање на раствор на слаба база и силна киселина, при што настанува реакцијата која може да се запише со равенката:



За да може да се определи pH-вредноста на вака добиениот раствор, прво треба да се пресметаат почетните количества на базата и киселината кои се мешаат.

$$n_o(\text{NH}_4\text{OH}) = c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,10 \text{ mol/L} \cdot 0,05000 \text{ L} = 0,0050 \text{ mol}$$

$$n_o(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,10 \text{ mol/L} \cdot 0,02500 \text{ L} = 0,0025 \text{ mol}$$

Ако се земе предвид равенката на реакцијата, може да се заклучи дека тие реагираат во количествен однос 1:1 и ако се споредат почетните количества, произлегува дека NH_4OH е во вишок. Во растворот по мешањето има сол, NH_4Cl , која во воден раствор дисоцира и се однесува како слаба киселина, вишок на слаба база и вода. Значи, по мешањето растворот се однесува како пуфер, бидејќи содржи слаба база (NH_4OH) и нејзина конјугирана киселина.

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n_o(\text{HCl}) = 0,0025 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_4\text{OH})_{\text{вишок}} = n_o(\text{NH}_4\text{OH}) - n_o(\text{HCl}) = 0,0050 \text{ mol} - 0,0025 \text{ mol} = 0,0025 \text{ mol}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V(\text{NH}_4\text{OH}) + V(\text{HCl})} = \frac{0,0025 \text{ mol}}{0,05000 \text{ L} + 0,02500 \text{ L}} = 0,033 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})_{\text{вишок}}}{V(\text{NH}_4\text{OH}) + V(\text{HCl})} = \frac{0,0025 \text{ mol}}{0,05000 \text{ L} + 0,02500 \text{ L}} = 0,033 \text{ mol/L}$$

$$pK_a = 14 - pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$pH = pK_a + \log \frac{c_b}{c_a} = 9,25 + \log \frac{0,033 \text{ mol/L}}{0,033 \text{ mol/L}} = 9,25$$

Пример 4.16:

Колку грама натриум бензоат, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (144,1 g/mol), треба да се додадат во 1,00 L раствор на бензоева киселина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, со концентрација 0,0100 mol/L за да се добие раствор со $pH = 4,50$? pK_a ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) = 4,202.

Решение:

$$V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1,00 \text{ L}$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,0100 \text{ mol/L}$$

$$pH = 4,50$$

$$pK_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,202$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = ?$$

Во овој случај во растворот се присутни слаба киселина и нејзина конјугирана база, што значи дека станува збор за пуфер. За да може да се определи масата на $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ која треба да се додаде, прво треба да се пресмета колкава треба да биде нејзината концентрација во пуферскиот раствор. Тоа може да се направи со запишување на изразот за пресметување на pH на пуфери според Хендерсон-Хаселбаховата равенка:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_b}{c_a}$$

$$\log \frac{c_b}{c_a} = pH - pK_a$$

$$\log \frac{c_b}{0,0100 \text{ mol/L}} = 4,50 - 4,202$$

$$\frac{c_b}{0,0100 \text{ mol/L}} = 10^{0,298}$$

$$c_b = 0,0199 \text{ mol/L}$$

Според тоа, за масата на $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ се добива:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = c_b \cdot V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa})$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 0,0198 \text{ mol/L} \cdot 1,00 \text{ L} \cdot 144,1 \text{ g/mol} = 2,86 \text{ g}$$

За да се подготви раствор со $\text{pH} = 4,50$, потребно е да се растворот $2,86 \text{ g}$ натриум бензоат во $1,00 \text{ L}$ раствор на бензоева киселина со концентрација од $0,0100 \text{ mol/L}$.

Пример 4.17:

Да се пресмета колкава маса натриум формат, HCOONa ($68,01 \text{ g/mol}$), и колкав волумен од раствор на мравска киселина, HCOOH , со концентрација $2,00 \text{ mol/L}$, треба да се земат за да се подготват 500 mL пуфер со $\text{pH} = 3,50$. Концентрацијата на HCOOH во пуферот да биде $0,500 \text{ mol/L}$. $\text{p}K_a(\text{HCOOH}) = 3,74$.

Решение:

$$\begin{array}{ll} c_1(\text{HCOOH}) = 2,00 \text{ mol/L} & \text{p}K_a(\text{HCOOH}) = 3,74 \\ V_{\text{пуфер}} = 500 \text{ mL} & c_a = 0,500 \text{ mol/L} \\ \text{pH} = 3,50 & \\ m(\text{HCOONa}) = ? & \\ V_1(\text{HCOOH}) = ? & \end{array}$$

За подготвување на пуферот на располагање има цврст натриум формат и поконцентриран раствор на мравска киселина. Врз основа на познатата концентрација на HCOOH во пуферот, може да се пресмета колкава треба да биде концентрацијата на базата. Тоа може да се постигне на ист начин како во претходниот пример, односно со користење на изразот за пресметување pH на пуфери:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a} \\ \log \frac{c_b}{c_a} &= \text{pH} - \text{p}K_a \\ \log \frac{c_b}{0,05 \text{ mol/L}} &= 3,50 - 3,74 \\ \frac{c_b}{0,05 \text{ mol/L}} &= 10^{-0,24} \\ c_b &= 0,288 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Според тоа, за масата на HCOONa се добива:

$$\begin{aligned} m(\text{HCOONa}) &= c_b \cdot V_{\text{пуфер}} \cdot M(\text{HCOONa}) \\ m(\text{HCOONa}) &= 0,288 \text{ mol/L} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 68,01 \text{ g/mol} = 9,72 \text{ g} \end{aligned}$$

Со оглед на тоа дека почетната концентрација на киселината е $2,00 \text{ mol/L}$, а концентрацијата на киселината во пуферот треба да биде $0,5 \text{ mol/L}$, треба да се земе одреден волумен од поконцентрираната киселина и да се разреди до 500 mL .

$$\begin{array}{ll} c_1(\text{HCOOH}) = 2,00 \text{ mol/L}, & V_1(\text{HCOOH}) = ? \\ c_2(\text{HCOOH}) = 0,500 \text{ mol/L}, & V_2 = V_{\text{пуфер}} = 500 \text{ mL} \end{array}$$

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

$$V_1(\text{HCOOH}) = \frac{c_2(\text{HCOOH}) \cdot V_2}{c_1(\text{HCOOH})} = \frac{0,500 \text{ mol/L} \cdot 500 \text{ mL}}{2,00 \text{ mol/L}}$$

$$V_1(\text{HCOOH}) = 125 \text{ mL}$$

Врз основа на пресметките, може да се заклучи дека е потребно да се земат 9,72 g натриум формат, да се растворот во 125 mL раствор на мравска киселина со концентрација од 2,00 mol/L и растворот да се дополни до вкупен волумен од 500 mL.

4.4. АКТИВИТЕТ

Со експериментални мерења (на електрична спроводливост, на зголемување на температурата на вриење, промени во растворливоста итн.) е покажано дека, со исклучок на многу разредени раствори, ефективната концентрација на јоните обично е помала од нивната вистинска концентрација. Ефективната концентрација се означува како **активитет** (a), а со аналитичката концентрација (c) е поврзана преку релацијата:

$$a(\text{B}) = \frac{\gamma(\text{B}) \cdot c(\text{B})}{c^\circ(\text{B})},$$

каде што $a(\text{B})$ е активитет на јонот B, $\gamma(\text{B})$ е коефициент на активитет на јонот B, $c(\text{B})$ е концентрација на јонот B, а $c^\circ(\text{B})$ е стандардна концентрација и има вредност од 1 mol/L. Според IUPAC коефициент на активитет се означува со γ .

Во аналитичката пракса, често за пресметување на активитетот се користи и изразот $a(\text{B}) = \gamma(\text{B}) \cdot c(\text{B})$, каде што е земено предвид дека концентрацијата на јонот B е поделена со стандардната концентрација, како резултат на што активитетот е бездимензионална величина.

За многу разредени раствори коефициентот на активитет се стреми кон 1 и активитетот е приближно еднаков на концентрацијата ($\gamma(\text{B}) \rightarrow 1$, $a(\text{B}) \rightarrow c(\text{B})$). Со зголемување на концентрацијата на супстанцијата настанува разлика помеѓу активитетот и концентрацијата, т.е. $\gamma(\text{B}) < 1$, $a(\text{B}) < c(\text{B})$. Во многу концентрирани раствори постои следниов однос: $\gamma(\text{B}) > 1$, $a(\text{B}) > c(\text{B})$.

Коефициентот на активитет за некој јон во раствор зависи од полнежот на јонот (z), големината на јонот, односно од ефективниот дијаметар на хидратизируваниот јон (α) и јонската сила на растворот (I).

Јонскиот состав на растворот се изразува преку неговата јонска сила (I) која ја карактеризира „јонската атмосфера“ во која се наоѓа испитуваниот јон и зависи од полнежите (z) и концентрациите (c) на сите присутни јони. Според тоа, изразот за пресметување на јонската сила на растворот се запишува како:

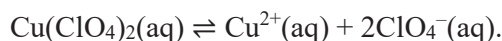
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2.$$

Пример 4.18:

Да се пресмета јонската сила на раствор добиен со растворање на соодветна маса цврст бакар(II) перхлорат, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, така што неговата аналитичка концентрација да изнесува $1,0 \text{ mol/L}$.

Решение:

Во воден раствор во кој е присутен $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ настанува рамнотежа која може да се прикаже со следната равенка:



Јонската сила на растворот зависи од полнежот и концентрацијата на сите јони кои се присутни, па според тоа изразот за јонската сила на овој раствор може да се запише како:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{Cu}^{2+}) \cdot z^2(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{ClO}_4^{-}) \cdot z^2(\text{ClO}_4^{-})].$$

Јонското соединение е наполно дисоцирано во воден раствор и затоа, според изразот за рамнотежа, следува дека односот на количествата на бакарни јони и раствореното недисоцирано соединение се еднакви:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) = c[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot V[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$$

$$V(\text{Cu}^{2+}) = V[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = c[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$$

Аналогно на ова за $c(\text{ClO}_4^{-})$ се добива:

$$n(\text{ClO}_4^{-}) = 2 \cdot n[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$$

$$c(\text{ClO}_4^{-}) = 2 \cdot c[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$$

Па според тоа, за јонската сила на растворот се добива:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2^2 + 2 \cdot c[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 1^2]$$

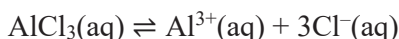
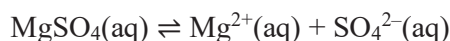
$$I = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot c[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] = 3 \cdot 1,0 \text{ mol/L} = 3,0 \text{ mol/L}$$

Пример 4.19:

Да се пресмета јонската сила на раствор кој содржи магнезиум сулфат, MgSO_4 , со концентрација од $0,01 \text{ mol/L}$ и алуминиум хлорид, AlCl_3 , со концентрација од $0,02 \text{ mol/L}$.

Решение:

Во воден раствор кој содржи MgSO_4 и AlCl_3 настануваат следните рамнотежи:



Јонската сила на растворот ќе зависи од полнежот и концентрацијата на сите јони присутни во растворот, па според тоа изразот за јонската сила на овој раствор може да се запише како:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{Mg}^{2+}) \cdot z^2(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Al}^{3+}) \cdot z^2(\text{Al}^{3+}) + c(\text{Cl}^{-}) \cdot z^2(\text{Cl}^{-})].$$

Од изразите за рамнотежа се добива:

$$c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{MgSO}_4)$$

$$c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{AlCl}_3)$$

$$c(\text{Cl}^{-}) = 3 \cdot c(\text{AlCl}_3)$$

Со замена на концентрациите во изразот за јонска сила се добива:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{MgSO}_4) \cdot 2^2 + c(\text{MgSO}_4) \cdot 2^2 + c(\text{AlCl}_3) \cdot 3^2 + 3 \cdot c(\text{AlCl}_3) \cdot 1^2]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot [8 \cdot c(\text{MgSO}_4) + 12 \cdot c(\text{AlCl}_3)] = 4 \cdot c(\text{MgSO}_4) + 6 \cdot c(\text{AlCl}_3)$$

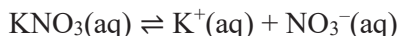
$$I = 4 \cdot 0,01 \text{ mol/L} + 6 \cdot 0,02 \text{ mol/L} = 0,16 \text{ mol/L}$$

Пример 4.20:

Да се пресмета концентрацијата на раствор на калиум нитрат, KNO_3 , ако јонската сила на растворот е $0,1 \text{ mol/L}$.

Решение:

Во воден раствор на KNO_3 настанува рамнотежа опишана со равенката:



Изразот за јонската сила на овој раствор може да се запише како:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{K}^{+}) \cdot z^2(\text{K}^{+}) + c(\text{NO}_3^{-}) \cdot z^2(\text{NO}_3^{-})].$$

Од изразот за рамнотежа се добива:

$$c(\text{K}^{+}) = c(\text{NO}_3^{-}) = c(\text{KNO}_3)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{KNO}_3) \cdot 1^2 + c(\text{KNO}_3) \cdot 1^2] = c(\text{KNO}_3)$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$$

Коефициенти на активитет

За пресметување на коефициентот на активитет треба да е позната јонската сила на растворот и да се примени проширениот или граничниот закон на Дебај и Хикел (Debye– Hückel). Во релативно разредени раствори, ако јонската сила е приближно 0,100 mol/L, за пресметување на коефициентот на активитет се применува следната равенка:

$$\log y_i = -\frac{0,512 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}}}{1 + 3,29 \cdot \alpha_i/\text{nm} \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}}},$$

каде што α_i претставува ефективен дијаметар на хидратизиранiot јон. Константите 0,512 и 3,29 се однесуваат на водни раствори на 25 °C.

Во многу разредени раствори, каде што јонската сила на растворот е помала од 0,010 mol/L, проширената равенка може да се упрости (односно, вториот член во именителот на равенката станува мал во однос на првиот член, па може да се занемари). На овој начин се добива поедноставен израз, т.н. граничен закон на Дебај и Хикел:

$$\log y_i = -0,512 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}}$$

За концентрирани раствори (каде $I > 0,100 \text{ mol/L}$) горните изрази не ги исполнуваат условите, па се користат експериментални вредности за средни коефициенти на активитет. Средниот коефициент на активитет, y_{\pm} , за бинарен електролит A_aB_b се пресметува според равенката:

$$\log y_{\pm} = -0,512 \cdot \frac{a \cdot z_A^2 + b \cdot z_B^2}{a + b} \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}},$$

односно

$$y_{\pm} = \sqrt{a+b} \sqrt{y_A^a y_B^b}.$$

Но, почесто се применува изразот:

$$\log y_{\pm} = -0,512 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}},$$

каде што z_A и z_B се полнежи на јоните, независно од нивниот предзнак.

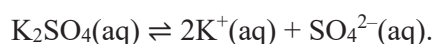
Пример 4.21:

За раствор на калиум сулфат, K_2SO_4 , со концентрација од 0,001 mol/L, да се пресмета:

- јонската сила на растворот,
- коефициентите на активитет на K^+ и SO_4^{2-} ,
- средниот коефициент на активитет на солта во растворот.

Решение:

Во воден раствор на K_2SO_4 настанува рамнотежа прикажана со следната равенка:



А. Изразот за јонската сила на растворот е:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$c(\text{K}^+) = 2 \cdot c(\text{K}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{K}_2\text{SO}_4)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot [2 \cdot c(\text{K}_2\text{SO}_4) \cdot 1^2 + c(\text{K}_2\text{SO}_4) \cdot 2^2] = 3 \cdot c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 0,001 \text{ mol/L} = 0,003 \text{ mol/L}$$

В. Бидејќи $I < 0,01 \text{ mol/L}$, се користи едноставниот израз за пресметување на коефициентите на активитет.

$$\log \gamma(\text{K}^+) = -0,512 \cdot z^2(\text{K}^+) \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}} = -0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,0286$$

$$\gamma(\text{K}^+) = 0,937$$

$$\log \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = -0,512 \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}} = -0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,11217$$

$$\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,772$$

С. За пресметување на средниот коефициент на активитет се користи изразот:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,512 \cdot z(\text{K}^+) \cdot z(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}} = -0,512 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,003} = -2,5668$$

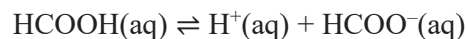
$$\gamma_{\pm} = 0,879$$

Пример 4.22:

Да се пресмета активитетот на водородните јони во раствор на мравска киселина, HCOOH , со аналитичка концентрација $1,0 \text{ mol/L}$, која е $0,6 \%$ дисоцирана.

Решение:

Дисоцијацијата на HCOOH во вода може да се прикаже со равенката:



Активитетот на јоните во растворот може да се пресмета според изразот:

$$a(\text{H}^+) = \gamma(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)$$

Ако киселината е $0,6 \%$ дисоцирана, тогаш концентрацијата на водородните јони е:

$$c(\text{H}^+) = \frac{0,6}{100} \cdot 1,0 \text{ mol/L} = 0,006 \text{ mol/L}$$

За да може да се пресмета коефициентот на активитет, потребно е прво да се определи јонската сила на растворот. Изразот за пресметување јонска сила на растворот е:

$$I = \frac{1}{2} [c(\text{H}^+) \cdot z^2(\text{H}^+) + c(\text{HCOO}^-) \cdot z^2(\text{HCOO}^-)].$$

Од изразот за рамнотежа се добива дека $c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-)$, па според тоа е:

$$I = \frac{1}{2} [0,006 \text{ mol/L} \cdot 1^2 + 0,006 \text{ mol/L} \cdot 1^2] = 0,006 \text{ mol/L}.$$

Бидејќи $I < 0,01 \text{ mol/L}$, станува збор за разреден раствор и може да се користи поедноставниот израз:

$$\log y(\text{H}^+) = -0,512 \cdot z^2(\text{H}^+) \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}} = -0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,006} = -0,03966$$

$$y(\text{H}^+) = 0,9127$$

$$a(\text{H}^+) = 0,9127 \cdot 0,006 = 5,5 \cdot 10^{-3}$$

Пример 4.23:

Да се пресмета концентрацијата на карбонатните јони во 1,00 L раствор добиен со растворање на 1,382 g калиум карбонат, K_2CO_3 (138,2 g/mol), и одредена маса натриум карбонат, Na_2CO_3 . Јонската сила на добиениот раствор е 0,170 mol/L.

Решение:

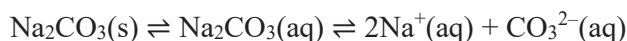
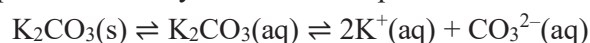
$$V(\text{p-p}) = 1,00 \text{ L}$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1,382 \text{ g}$$

$$I = 0,170 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = ?$$

При растворање на K_2CO_3 и Na_2CO_3 во вода доаѓа до целосна дисоцијација на двете соединенија, при што настануваат следните рамнотежи:



Карбонатните јони во растворот потекнуваат од дисоцијацијата и на двете соединенија, па затоа треба да се определи концентрацијата на карбонатни јони која потекнува од K_2CO_3 и концентрацијата на карбонатни јони која потекнува од Na_2CO_3 .

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{вкупно}} = c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{K}_2\text{CO}_3}$$

Концентрацијата на карбонатни јони која потекнува од K_2CO_3 може да се добие од масата на растворениот K_2CO_3 .

$$c(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{p-p}) = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{M(\text{K}_2\text{CO}_3)}$$

$$c(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{M(\text{K}_2\text{CO}_3)} \cdot \frac{1}{V(\text{p-p})} = \frac{1,382 \text{ g}}{138,2 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{1,00 \text{ L}} = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{CO}_3^{2-})_{\text{K}_2\text{CO}_3} = n(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot V(\text{p-p}) = c(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{p-p})$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{K}_2\text{CO}_3} = c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,010 \text{ mol/L}$$

Концентрацијата на карбонатни јони која потекнува од Na_2CO_3 може да се добие од изразот за пресметување на јонската сила на растворот.

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot z^2(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot z^2(\text{CO}_3^{2-})]$$

$$c(\text{Na}^+) = 2 \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3), \quad c(\text{K}^+) = 2 \cdot c(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3), \quad c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{K}_2\text{CO}_3} = c(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

$$I = \frac{1}{2} [2 \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1^2 + c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 2^2 + 2 \cdot c(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 1^2 + c(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 2^2]$$

$$I = \frac{1}{2} [6 \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3) + 6 \cdot c(\text{K}_2\text{CO}_3)]$$

$$I = 3 \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3) + 3 \cdot c(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

$$0,17 \text{ mol/L} = 3 \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3) + 3 \cdot 0,010 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,047 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,047 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{вкупно}} = c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,047 \text{ mol/L} + 0,010 \text{ mol/L} = 0,057 \text{ mol/L}$$

Пример 4.24:

Да се пресмета рН-вредноста на раствор кој содржи натриум дихидрогенфосфат, NaH_2PO_4 , со концентрација од 0,08 mol/L и натриум хидрогенфосфат, Na_2HPO_4 , со концентрација од 0,06 mol/L и $\text{p}K_{\text{a}2} = 7,2$, ако:

А. се занемари јонската сила на растворот,

В. се земе предвид јонската сила на растворот.

$$\alpha(\text{Na}^+) = \alpha(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,78 \text{ nm}, \quad \alpha(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,36 \text{ nm}$$

Решение:

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,08 \text{ mol/L}$$

$$\alpha(\text{Na}^+) = \alpha(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,78 \text{ nm}$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,06 \text{ mol/L}$$

$$\alpha(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,36 \text{ nm}$$

$$\text{p}K_{\text{a}2} = 7,2$$

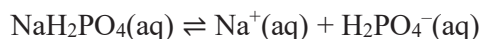
А. Растворот добиен со мешање на NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 претставува пуфер и според тоа, ако не се земе предвид јонската сила на растворот, рН се пресметува според изразот:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2} + \log \frac{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 7,2 + \log \frac{0,06 \text{ mol/L}}{0,08 \text{ mol/L}} = 7,08$$

В. Ако треба да се земе предвид јонската сила, тогаш во изразот за пресметување на рН наместо концентрациите треба да се ставаат соодветните активитети.

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log \frac{a(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{a(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}$$

За да се пресметаат активитетите, потребно е да се пресмета јонската сила на растворот. Притоа треба да се земе предвид дека во растворот настануваат следните рамнотежи:



$$I = \frac{1}{2} [c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot z^2(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{HPO}_4^{2-})]$$

$$I = \frac{1}{2} [c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot 1^2 + c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot 1^2 + 2 \cdot c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot 1^2 + c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot 2^2]$$

$$I = \frac{1}{2} [2 \cdot c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + 6 \cdot c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)] = c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + 3 \cdot c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$$

$$I = 0,08 \text{ mol/L} + 3 \cdot 0,06 \text{ mol/L} = 0,26 \text{ mol/L}$$

Вредноста на јонската сила е голема, станува збор за поконцентриран раствор и треба да се искористи сложеніот израз за пресметување на коефициентот на активитет.

$$\log y(\text{Na}^+) = \log y(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = -\frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,26}}{1 + 3,29 \cdot 0,78 \cdot \sqrt{0,26}} = -0,1131$$

$$y(\text{Na}^+) = y(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,771$$

$$\log y(\text{HPO}_4^{2-}) = -\frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,26}}{1 + 3,29 \cdot 0,36 \cdot \sqrt{0,26}} = -0,6511$$

$$y(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,2233$$

Средниот коефициент на активитет за Na_2HPO_4 е:

$$y_{\pm} = \sqrt[2+1]{y^2(\text{Na}^+) \cdot y(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \sqrt[3]{(0,771)^2 \cdot 0,2233} = 0,50988$$

Средниот коефициент на активитет за NaH_2PO_4 е:

$$y_{\pm} = \sqrt[1+1]{y(\text{Na}^+) \cdot y(\text{HPO}_4^{2-})} = \sqrt[2]{0,771 \cdot 0,2233} = 0,411$$

За активитетите на двете соединенија се добива:

$$a(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = y(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,50988 \cdot 0,06 = 0,03$$

$$a(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = y(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,771 \cdot 0,08 = 0,06$$

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,03}{0,06} = 6,89$$

Врз основа на добиените вредности може да се заклучи дека разликата при различниот пристап на пресметување, со и без земање на јонската сила предвид, се добива мала разлика во рН-вредноста која изнесува:

$$\Delta \text{pH} = 7,08 - 6,89 = 0,19.$$

4.5. Киселинско-базни титрации

Киселинско-базните титрации претставуваат волуметриски методи кои се базирани на киселинско-базни реакции, т.е. реакции на неутрализација или реакции на протолиза:



Кај овој вид титрации, како титранти се користат стандардни раствори на силни киселини и бази, додека како титранди се користат аналити што се киселини или бази (или во воден раствор се однесуваат како киселини и бази) или аналити кои по соодветен хемиски третман стануваат киселини или бази.

Пресметувањата кај киселинско-базните титрации, како и кај сите волуметриски методи се базираат на познати стехиометриски равенки. Во еквивалентната точка на титрацијата, количеството на титрандот е хемиски еквивалентно на точно определено количество на титрантот.

Кај киселинско-базните титрации **еквивалентната точка** се карактеризира со определена рН-вредност, која е функција од јачината на киселината или базата и од концентрацијата на аналитот и титрантот. Таа се постигнува кога количеството на додаден титрант е хемиски еквивалентно со количеството на аналит во примерокот и не може да се определи експериментално. рН во **завршната точка** може, но не мора да одговара на рН на еквивалентната точка. Таа го претставува моментот при титрацијата кога се јавува некоја физичка промена поврзана со условите на хемиската рамнотежа. За да се разбере односот помеѓу завршната точка и еквивалентната точка, мора да се знае промената на рН во текот на титрацијата. За таа цел, за секој тип титрација треба да се конструира крива на титрација, која претставува графички приказ на текот на титрацијата како функција од волуменот на додадениот титрант.

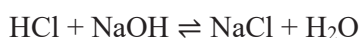
4.5.1. Титрација на силна киселина со силна база

Пример 4.26:

Да се скицира кривата на титрација која се добива кога 50,0 mL раствор на HCl со концентрација од 0,100 mol/L се титрираат со стандарден раствор од NaOH со концентрација од 0,200 mol/L.

Решение:

Реакцијата што настанува при титрација на HCl со NaOH може да се прикаже со следната равенка:



Според равенката може да се утврди дека HCl и NaOH реагираат во стехиометриски однос 1:1, па според тоа волуменот на NaOH, кој е потребен за да се постигне еквивалентната точка, е:

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

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0,100 \text{ mol/L} \cdot 50,0 \text{ mL}}{0,200 \text{ mol/L}} = 25,0 \text{ mL}$$

За да може да се конструира титрациона крива, потребно е да се пресмета рН-вредноста на растворот во неколку точки, и тоа: на почетокот, пред еквивалентната точка, во еквивалентната точка и по еквивалентната точка.

На почетној точк: Растворот содржи само HCl со концентрација од 0,100 mol/L. HCl е силна киселина која во воден раствор е наполно дисоцирана, па според тоа рН-вредноста е:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]/\text{mol L}^{-1} = -\log c_a/\text{mol L}^{-1} = -\log 0,100 = 1,00$$

Пред еквивалентната точка: На пример, $V(\text{NaOH}) = 10,0 \text{ mL}$.

Пред еквивалентната точка дел од HCl ќе реагира со NaOH, додека еден дел ќе остане во вишок.

$$n(\text{HCl})_{\text{вкупно}} = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,0500 \text{ L} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{за реакција}} = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,200 \text{ mol/L} \cdot 0,0100 \text{ L} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{вишок}} = n(\text{HCl})_{\text{вкупно}} - n(\text{HCl})_{\text{за реакција}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCl})_{\text{вишок}} = \frac{n(\text{HCl})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L} + 0,0100 \text{ L}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}^+)/\text{mol L}^{-1} = -\log 5,00 \cdot 10^{-2} = 1,30$$

Во еквивалентната точка: Еквивалентната точка се постигнува при додавање 25,0 mL NaOH и $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$.

Во еквивалентната точка во растворот постои само сол образувана од силна киселина и силна база (NaCl), па според тоа и двата јона кои ја образуваат солта немаат тенденција да се врзуваат со H^+ или OH^- . Затоа, рН во еквивалентната точка зависи само од дисоцијацијата на водата.

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 7$$

По еквивалентната тачка: На пример, $V(\text{NaOH}) = 30,0 \text{ mL}$.

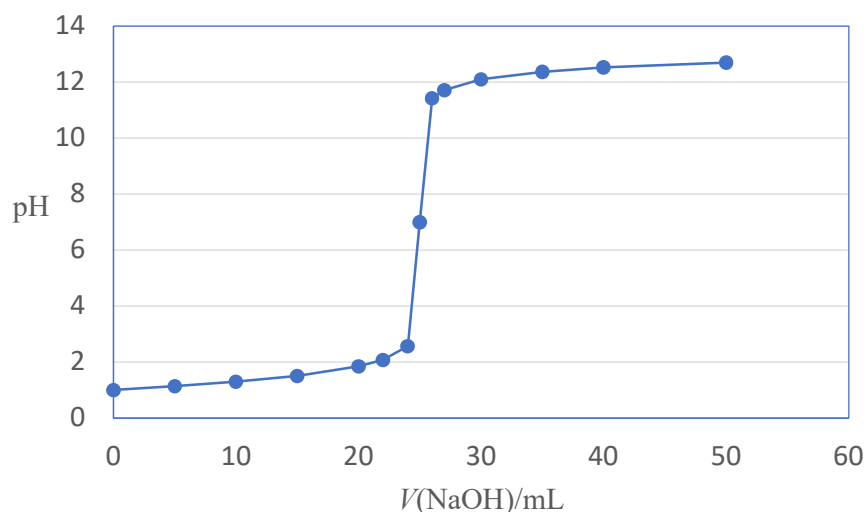
По еквивалентната тачка NaOH се додава во вишок и pH се определува од вишокот на хидроксидни јони.

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{NaOH})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{\text{вкупно}} - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{0,200 \text{ mol/L} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,100 \text{ mol/L} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{(30 + 50) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,0125 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 1,9 \qquad \text{pH} = 12,1$$

Кривата на титрација графички може да се прикаже на следниот начин:



4.5.2. Титрација на слаба киселина со силна база

Пример 4.27:

Да се скицира кривата на титрација што се добива кога $50,0 \text{ mL}$ раствор на CH_3COOH со концентрација од $0,100 \text{ mol/L}$ се титрираат со стандарден раствор од NaOH со концентрација од $0,100 \text{ mol/L}$.

Решение:

Реакцијата при титрацијата на CH_3COOH со NaOH може да се прикаже со следната равенка:



Според равенката CH_3COOH и NaOH реагираат во стехиометриски однос $1 : 1$, па волуменот на NaOH , кој е потребен за да се постигне еквивалентната тачка, е:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH})$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0,100 \text{ mol/L} \cdot 50,0 \text{ mL}}{0,100 \text{ mol/L}} = 50,0 \text{ mL}$$

За да може да се конструира титрациона крива, потребно е да се пресмета рН-вредноста на растворот во неколку точки, и тоа: на почетокот, пред еквивалентната точка, во еквивалентната точка и по еквивалентната точка.

На почетнојокој: Растворот содржи само CH_3COOH со концентрација од $0,100 \text{ mol/L}$. CH_3COOH ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) е слаба киселина која во воден раствор е делумно дисоцирана, па според тоа се добива:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,100 \text{ mol/L}} = 1,319 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]/\text{mol L}^{-1} = -\log 1,319 \cdot 10^{-3} = 2,88$$

Пред еквивалентната точка: На пример, $V(\text{NaOH}) = 10,0 \text{ mL}$.

Пред еквивалентната точка дел од CH_3COOH ќе реагира со NaOH , додека еден дел ќе остане во вишок.

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{вкупно}} = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,0500 \text{ L} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{за реакција}} = n(\text{NaOH}) = c \cdot V(\text{NaOH}) = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,0100 \text{ L} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{вишок}} = n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{вкупно}} - n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{за реакција}}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{вишок}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Според тоа, во растворот по мешањето има образувано одредено количество CH_3COONa и вишок од CH_3COOH , што значи дека постои пуфер. Концентрацијата на CH_3COONa ќе се пресмета од количеството на NaOH (колку што имало NaOH , толку CH_3COONa ќе се образува), додека концентрацијата на CH_3COOH во растворот ќе зависи од вишокот на CH_3COOH .

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L} + 0,0100 \text{ L}} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L} + 0,0100 \text{ L}} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,76 + \log \frac{1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}{6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}} = 4,16$$

Во еквивалентната точка: Еквивалентната точка се постигнува при додавање $50,0 \text{ mL}$ NaOH и $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH})$.

Во еквивалентната точка во растворот е присутна сол CH_3COONa образувана од слаба киселина и силна база. Во воден раствор таа се однесува како слаба база. Според тоа се добива:

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L} + 0,0500 \text{ L}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \cdot 0,0500 \text{ mol/L}} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1} = -\log 5,36 \cdot 10^{-6} = 5,27 \quad \text{pH} = 8,73$$

По еквивалентната точка: На пример, $V(\text{NaOH}) = 60,0 \text{ mL}$.

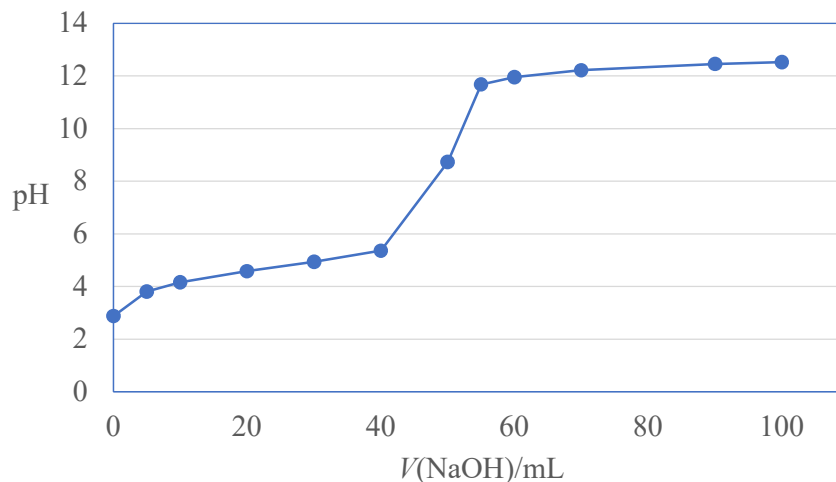
По еквивалентната точка NaOH се додава во вишок и pH се определува од вишокот на OH^- јоните.

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{NaOH})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{\text{вкупно}} - c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{0,100 \text{ mol/L} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,100 \text{ mol/L} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{(60+50) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,00909 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,04 \quad \text{pH} = 11,96$$

Кривата на титрација графички може да се прикаже на следниот начин:



4.5.3. Примена на киселинско-базни титрации

Пример 4.28:

Примерок на сок од цитрон со волумен од 50,00 mL се титрира со раствор на NaOH со концентрација од 0,04166 mol/L. За постигнување на завршната точка во присуство на индикаторот фенолфталеин се потрошени 17,62 mL од растворот на NaOH. Да се изрази ацидитетот на примерокот како маса на лимонска киселина ($C_6H_8O_7$, 192,13 g/mol) на 100,0 mL примерок.

Решение:

$$V(\text{сок}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{NaOH}) = 17,62 \text{ mL}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,04166 \text{ mol/L}$$

$$m(C_6H_8O_7)/100 \text{ mL} = ?$$

Лимонската киселина е трипротонска киселина чии константи на дисоцијација се: $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,76$, $pK_{a3} = 6,40$. Бидејќи трите константи се меѓусебно блиски (не се разликуваат за 4 реда на величина), при титрација на лимонската киселина со раствор на NaOH ќе има само еден скок. Титрацијата се изведува во присуство на индикаторот фенолфталеин (индикатор кој ја менува бојата во базна средина при $pH \sim 8,3$), што значи дека при титрацијата лимонската киселина и NaOH реагираат според следната равенка:



$$n(H_3C_6H_5O_7) = \frac{1}{3} n(NaOH)$$

$$m(H_3C_6H_5O_7) = \frac{1}{3} c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(H_3C_6H_5O_7)$$

$$m(H_3C_6H_5O_7)_{50 \text{ mL}} = \frac{1}{3} \cdot 0,04166 \text{ mol/L} \cdot 0,01762 \text{ L} \cdot 192,13 \text{ g/mol} = 0,04701 \text{ g}$$

$$m(H_3C_6H_5O_7)_{100 \text{ mL}} = 2 \cdot 0,04701 \text{ g} = 0,09402 \text{ g}$$

Пример 4.29:

Чистотата на фармацевтскиот препарат сулфаниламид ($C_6H_8N_2O_2S$, 172,18 g/mol) се определува со оксидација на сулфурот до SO_2 и пропуштање на SO_2 низ H_2O_2 , при што се добива H_2SO_4 . Потоа киселината се титрира со стандарден раствор на NaOH во присуство на бромтимол сино до завршна точка (при што двата протона од киселината се неутрализираат). Да се определи чистотата на препаратот ако за титрација на 0,5263 g примерок се трошат 48,13 mL раствор на NaOH со концентрација 0,1252 mol/L.

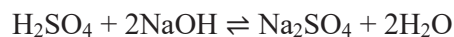
Решение:

$$m(\text{примерок}) = 0,5136 \text{ g}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,1252 \text{ mol/L}$$

$$w(C_6H_8N_2O_2S) = ?$$

$$V(\text{NaOH}) = 48,13 \text{ mL}$$



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = \frac{1}{2} c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = \frac{1}{2} \cdot 0,1252 \text{ mol/L} \cdot 0,04813 \text{ L} \cdot 172,18 \text{ g/mol} = 0,5188 \text{ g}$$

$$w(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,5188 \text{ g}}{0,5263 \text{ g}} \cdot 100 = 98,57 \%$$

Пример 4.30:

Со Келдаловиот метод за анализа на азот е определено количеството на протеини во примерок од сирење. По загревањето на 0,9814 g примерок од сирење, азотот е оксидиран до NH_4^+ , преведен во NH_3 со NaOH и дестилиран во колба што содржи 50,00 mL раствор на HCl со концентрација од 0,1047 mol/L. Вишокот на HCl е определен со ретитрирање со 22,84 mL раствор на NaOH со концентрација 0,1183 mol/L во присуство на индикаторот бромтимол сино, сè до постигнување на завршната точка. Да се пресмета масениот удел на протеини во сирењето ако се има предвид дека во повеќето млечни производи, на еден грам азот соодветствуваат 6,38 g протеини.

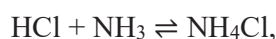
Решение:

$$\begin{aligned} V(\text{HCl}) &= 50,00 \text{ mL} & c(\text{HCl}) &= 0,1047 \text{ mol/L} \\ V(\text{NaOH}) &= 22,84 \text{ mL} & c(\text{NaOH}) &= 0,1183 \text{ mol/L} \\ 1,00 \text{ g N} &\cong 6,38 \text{ g протеини} & M(\text{N}) &= 14,0 \text{ g/mol} \\ w(\text{протеини}) &= ? \end{aligned}$$

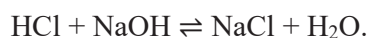
Уделот на протеини во сирење се определува според содржината на азот, па затоа треба да се најде стехиометриска врска помеѓу азотот и титрираниот амонијак. Од тоа следува дека количествениот однос на N и NH_3 е 1 : 1.



Потоа NH_3 е собран во вишок на HCl, при што настанува реакцијата дадена со равенката:



а вишокот HCl е ретитриран со раствор на NaOH:



Според тоа:

$$n(\text{HCl})_{\text{вкупно}} = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1047 \text{ mol/L} \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,235 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{вишок}} = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,1183 \text{ mol/L} \cdot 22,84 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,700 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{реакција}} = n(\text{HCl})_{\text{вкупно}} - n(\text{HCl})_{\text{вишок}} = 5,235 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,700 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{реакција}} = 2,535 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{реакција}} = n(\text{NH}_3) = n(\text{N})$$

$$m(\text{N}) = n(\text{HCl})_{\text{реакција}} \cdot M(\text{N}) = 2,535 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 14 \text{ g/mol} = 3,549 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Со оглед на тоа дека во условот на задачата е дадено дека кај повеќе млечни производи на еден грам азот одговараат 6,38 g протеини, за масата на протеини се добива:

$$m(\text{протеини}) = \frac{3,549 \cdot 10^{-2} \text{ g N} \cdot 6,38 \text{ g}}{1,00 \text{ g N}} = 0,2264 \text{ g}$$

$$w(\text{протеини}) = \frac{m(\text{протеини})}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,2264 \text{ g}}{0,9814 \text{ g}} \cdot 100 = 23,1 \%$$

Пример 4.31:

Примерок од вински оцет со волумен од 25,00 mL е разреден до 250,0 mL во волуметриски сад. За титрација на 50,00 mL од разредениот раствор се потребни 34,88 mL раствор на NaOH со концентрација 0,0960 mol/L. Да се изрази киселоста на винскиот оцет во % (m/V) оцетна киселина (60,0 g/mol).

Решение:

$$V_0(\text{оцет}) = 25,00 \text{ mL}$$

$$V_1(\text{оцет}) = 250,00 \text{ mL}$$

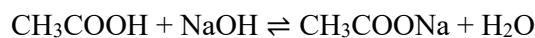
$$V(\text{оцет})_{\text{титрација}} = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{NaOH}) = 34,88 \text{ mL}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,0960 \text{ mol/L}$$

За да се изрази киселоста на оцетот, треба прво да се пресмета масата на оцетна киселина, а потоа да се земат предвид сите разредувања.

Титрацијата на CH_3COOH со NaOH е дадена со следната равенка:



$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0960 \text{ mol/L} \cdot 0,03488 \text{ L} \cdot 60,0 \text{ g/mol} = 0,2009 \text{ g}$$

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{0,2009 \text{ g}}{\frac{25,00 \text{ mL}}{250,0 \text{ mL}} \cdot 50,00 \text{ mL}} \cdot 100 = 4,02 \%$$

Пример 4.32:

Примерок од 3,0 L градски воздух се внесува во 50,0 mL раствор на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ со концентрација од 0,0116 mol/L. Притоа CO_2 се таложи во облик на BaCO_3 . Вишокот база е ретитриран со 23,6 mL раствор на HCl со концентрација од 0,0108 mol/L до завршната точка во присуство на индикаторот фенолфталеин. Да се пресмета волуменскиот удел на CO_2 (44,0 g/mol) во воздухот и резултатот да се изрази во % и ppm. Густината на CO_2 е 1,98 g/L.

Решение:

$$V(\text{воздух}) = 3,0 \text{ L}$$

$$V[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 50,0 \text{ mL}$$

$$V(\text{HCl}) = 23,6 \text{ mL}$$

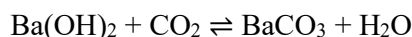
$$\rho(\text{CO}_2) = 1,98 \text{ g/L}$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = ?$$

$$c[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0,0116 \text{ mol/L}$$

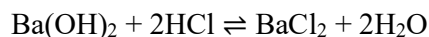
$$c(\text{HCl}) = 0,0108 \text{ mol/L}$$

Со внесување на воздухот во раствор на $\text{Ba}(\text{OH})_2$, јаглерод диоксидот стапува во реакција која може да се претстави со следната равенка:



$$n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{вкупно}} = c[\text{Ba}(\text{OH})_2] \cdot V[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0,0116 \text{ mol/L} \cdot 0,0500 \text{ L} = 5,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Потоа, вишокот на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ се титрира со стандарден раствор на HCl :



$$n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} n(\text{HCl}) = \frac{1}{2} c \cdot V(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \cdot 0,0108 \text{ mol/L} \cdot 0,0236 \text{ L} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{реакција}} = n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{вкупно}} - n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{вишок}} = 5,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{реакција}} = 4,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{реакција}}$$

$$m(\text{CO}_2) = n[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{реакција}} \cdot M(\text{CO}_2) = 4,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 44,0 \text{ g/mol} = 0,0199 \text{ g}$$

Волуменскиот удел на CO_2 , φ , се пресметува како однос на волуменот на CO_2 и волуменот на воздухот земен за анализа. Волуменот на CO_2 може да се определи преку густината на гасот.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{m}{\rho} = \frac{0,0199 \text{ g}}{1,98 \text{ g}} = 0,0100 \text{ L} = 10,0 \text{ mL}$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{воздух})} = \frac{10,0 \text{ mL}}{3 \cdot 10^3 \text{ mL}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = 0,33 \% = 3,3 \cdot 10^3 \text{ ppm}$$

Пример 4.33:

Колкав волумен стандарден раствор на калиум хидроксид со концентрација од 0,1238 mol/L е потребно да се додаде за да се неутрализираат 20,00 mL раствор во кој концентрацијата на сулфурната киселина е 0,0200 mol/L?

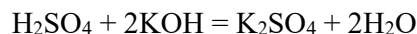
Решение:

$$c(\text{KOH}) = 0,1238 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{KOH}) = ?$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20,00 \text{ mL}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0200 \text{ mol/L}$$



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{KOH}) = 1 : 2$$

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

$$c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$V(\text{KOH}) = \frac{2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c(\text{KOH})}$$

$$V(\text{KOH}) = \frac{2 \cdot 0,020 \text{ mol/L} \cdot 20,00 \text{ mL}}{0,1238 \text{ mol/L}}$$

$$V(\text{KOH}) = 6,46 \text{ mL}$$

Пример 4.34:

Колкава маса цврст натриум хидроксид (40,00 g/mol) со масен удел од 98,00 % (остатокот е влага) треба да се додаде во 1,000 L раствор во кој количествената концентрација на HCl изнесува 2,000 mol/L, за да се постигне целосна неутрализација?

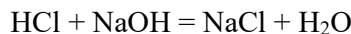
Решение:

$$w(\text{NaOH}) = 98,00 \% = 0,9800$$

$$V(\text{HCl}) = 1,000 \text{ L}$$

$$c(\text{HCl}) = 2,000 \text{ mol/L}$$

$$m(\text{NaOH}) = ?$$



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

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}$$

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 2,000 \text{ mol/L} \cdot 1,000 \text{ L} \cdot 40,000 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = 80,00 \text{ g}$$

Пресметаната маса на NaOH се однесува на чист натриум хидроксид, поточно на 100 % цврста супстанца. Но, според условот на задачата, на располагање има натриум хидроксид од 98 %. Според тоа:

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m}$$

$$m = \frac{m(\text{NaOH})}{w(\text{NaOH})} = \frac{80,00 \text{ g}}{0,9800} = 81,63 \text{ g}$$

Пример 4.35:

При определување на натриум хидроксид во некое средство за чистење се земени 10,00 mL од средството, ставени се во волуметриска колба од 100 mL и колбата е дополнета до ознаката со дестилирана вода. Потоа за анализа се земени 20,00 mL раствор од колбата. За титрацијата се потрошени 30,00 mL раствор на сулфурна киселина со концентрација од 0,100 mol/L. Да се определи масата на натриум хидроксид (40,0 g/mol) во целото пакување на средството (1,00 L).

Решение:

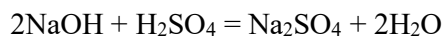
$$V_{\text{вк.}} = 1,00 \text{ L} \qquad V(\text{проба}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$V = 100,0 \text{ mL}$$

$$V(\text{NaOH}) = 20,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30,00 \text{ mL} \qquad c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$m(\text{NaOH}) = ?$$



$$n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 : 1$$

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

$$\frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{NaOH}) = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,0300 \text{ L} \cdot 40,00 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,24 \text{ g} \rightarrow \text{во } 20 \text{ mL}$$

$$m(\text{NaOH}) = 1,20 \text{ g} \rightarrow \text{во } 100 \text{ mL (10 mL проба)}$$

$$m(\text{NaOH}) = 120 \text{ g (во } 1 \text{ L проба)}$$

Пример 4.36:

За титрација на 10,00 mL раствор на јодоводородна киселина се потрошени 2,324 mL раствор на NaOH во кој концентрацијата на растворената супстанца е 0,01027 mol/L. Колкава е масената концентрација на HI (127,91 g/mol) во растворот?

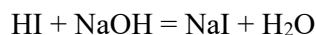
Решение:

$$V(\text{HI}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{NaOH}) = 2,324 \text{ mL}$$

$$\gamma(\text{HI}) = ?$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,01027 \text{ mol/L}$$



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

$$\frac{m(\text{HI})}{M(\text{HI})} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$\frac{\gamma(\text{HI}) \cdot V(\text{HI})}{M(\text{HI})} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$\gamma(\text{HI}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HI})}{V(\text{HI})}$$

$$\gamma(\text{HI}) = \frac{0,01027 \text{ mol/L} \cdot 2,324 \text{ mL} \cdot 127,91 \text{ g/mol}}{10,00 \text{ mL}}$$

$$\gamma(\text{HI}) = 0,3053 \text{ g/L}$$

Пример 4.37:

Определувањето на содржината на азотна киселина со помош на киселинско-базни титрации е отежнато како резултат на тоа што таа дејствува разорно врз индикаторот. Решение на овој проблем може да се најде ако наместо директна титрација се примени методата на ретитрација. За таа цел, кон 25,00 mL раствор на азотна киселина се додаваат 10,00 mL стандарден раствор на натриум хидроксид со концентрација на NaOH од 1,0025 mol/L. Вишокот база се титрира со HCl во присуство на фенолфталеин. При титрацијата се трошат 13,25 mL од стандардниот раствор со концентрација на HCl од 0,1721 mol/L. Колку изнесува концентрацијата на азотната киселина во почетниот раствор?

Решение:

$$V(\text{HNO}_3) = 25,00 \text{ mL}$$

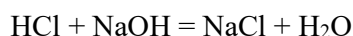
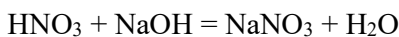
$$V(\text{NaOH}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{HCl}) = 13,25 \text{ mL}$$

$$c(\text{HNO}_3) = ?$$

$$c(\text{NaOH}) = 1,0025 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1721 \text{ mol/L}$$



$$n(\text{NaOH})_{\text{HNO}_3} = n(\text{HNO}_3)$$

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

$$n(\text{NaOH})_{\text{вр.}} = n(\text{NaOH})_{\text{HNO}_3} + n(\text{NaOH})_{\text{HCl}}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{вк.}} = n(\text{HNO}_3) + n(\text{HCl})$$

$$n(\text{HNO}_3) = n(\text{NaOH})_{\text{вк.}} - n(\text{HCl})$$

$$c(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{1}{V(\text{HNO}_3)} \cdot [c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})]$$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{1}{2 \cdot 10^{-2} \text{ L}} \cdot [1,0025 \text{ mol/L} \cdot 10^{-2} \text{ L} - 0,1721 \text{ mol/L} \cdot 1,325 \cdot 10^{-2} \text{ L}]$$

$$c(\text{HNO}_3) = 0,3872 \text{ mol/L}$$

Пример 4.38:

Од 1,0 L раствор што содржи NaOH и Na₂CO₃ со концентрации од 0,0010 mol/L и 0,10 mol/L, соодветно, потребно е да се отстрани целиот NaOH со додавање на цврст NaHCO₃. По додавањето на NaHCO₃ растворот е разреден до двојно поголем волумен. Да се пресмета:

- A. колкава маса чист NaHCO₃ (84 g/mol) е додадена во почетниот раствор,
- B. колкава е концентрацијата на Na₂CO₃ во разредениот раствор.

Решение:

$$V(\text{p-p}) = 1,0 \text{ L}$$

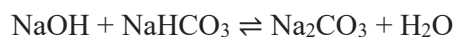
$$c(\text{NaOH}) = 0,0010 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = ?$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$$

- A. NaOH и NaHCO₃ реагираат според равенката на реакцијата:



$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = c \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaHCO}_3) = 0,0010 \text{ mol/L} \cdot 1,0 \text{ L} \cdot 84 \text{ g/mol} = 0,084 \text{ g}$$

- B. Во разредениот раствор вкупното количество Na₂CO₃ претставува збир од количеството на Na₂CO₃ присутно во почетниот раствор и количеството на Na₂CO₃ добиено при реакција на NaOH и NaHCO₃.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{почетно}} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{p-p}) = 0,10 \text{ mol/L} \cdot 1,0 \text{ L} = 0,10 \text{ mol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{NaOH}} = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{p-p}) = 0,0010 \text{ mol/L} \cdot 1,0 \text{ L} = 0,0010 \text{ mol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{вкупно}} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{почетно}} + n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol} + 0,0010 \text{ mol} = 0,101 \text{ mol}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{0,101 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} = 0,051 \text{ mol/L}$$

Пример 4.39:

Проба со маса од 5,000 g која содржела само NaOH (40 g/mol) и Na₂CO₃ (106 g/mol) со масен удел од 11,36 % е растворена во вода. Добиеениот раствор е пропуштен низ колона со јонски изменувач, кој е силно базен изменувач на анјони (притоа CO₃²⁻ се заменуваат со OH⁻). Добиеениот раствор е разреден со вода до точно 1,00 L. Да се пресмета концентрацијата на NaOH во растворот добиен по јонската измена.

Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{проба}) &= 5,000 \text{ g} \\ w(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 11,36 \% \\ c(\text{NaOH}) &= ? \end{aligned}$$

$$m(\text{проба}) = m(\text{NaOH}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Бидејќи е познат уделот на Na₂CO₃, може да се определат масите на Na₂CO₃ и NaOH во почетната проба.

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{проба})} \cdot 100$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{w(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot m(\text{проба})}{100} = \frac{11,36 \cdot 5,000 \text{ g}}{100} = 0,5680 \text{ g}$$

Според тоа: $m(\text{NaOH}) = m(\text{проба}) - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,000 \text{ g} - 0,5680 \text{ g} = 4,432 \text{ g}$.

По јонската измена: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CO}_3^{2-}$

$$n(\text{NaOH})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot \frac{m}{M}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot \frac{0,5680 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}} = 0,01072 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{проба}} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{4,432 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,1108 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{вкупно}} = n(\text{NaOH})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n(\text{NaOH})_{\text{проба}} = 0,1215 \text{ mol}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})_{\text{вкупно}}}{V(\text{p-p})} = \frac{0,1215 \text{ mol}}{1,00 \text{ L}} = 0,1215 \text{ mol/L}$$

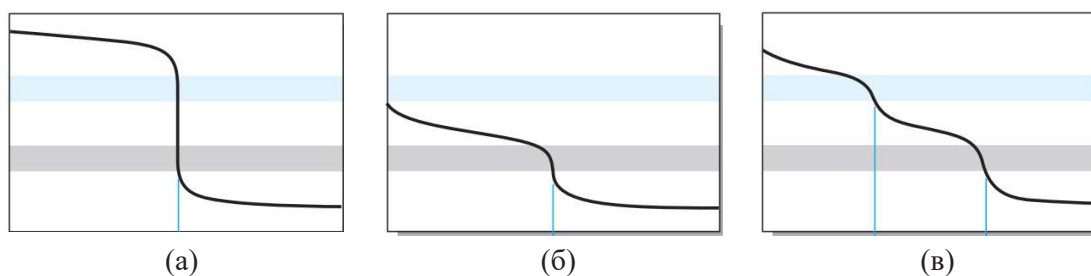
Алкалносii, киселосii и слободен CO₂ во природни и оiiйадни води

Киселинско-базните титрации се применуваат за определување на алкалност, киселост и слободен CO₂ во природни и отпадни води. Алкалноста е мерка за капацитетот на примерок вода да неутрализира киселини и се должи, пред сè, на присуството на OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ и други слаби бази, какви што се фосфатите. Вкупната алкалност се определува со титрација на примерок вода со стандарден раствор на HCl или H₂SO₄ до постигнување на завршната точка при pH = 4,5 (во присуство на следните индикатори: бромокрезол зелено, метил црвено или метил оранж). Алкалноста се изразува како mg (CaCO₃)/L.

Ако изворот на алкалноста е ограничен на присуство на OH^- , HCO_3^- и CO_3^{2-} , двете титрации (едната со завршна точка во присуство на бромокрезол зелено, метил црвено или метил оранж при $\text{pH} = 4,5$ и другата со завршна точка во присуство на фенолфталеин при $\text{pH} = 8,3$) можат да се користат за определување на присутните хемиски видови, како и нивните концентрации.

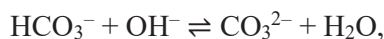
За раствори што содржат:

1. само OH^-	$V(\text{HCl})_{mr.} = V(\text{HCl})_{ff}$ $V(\text{HCl})_{\text{pH}=4,5} = V(\text{HCl})_{\text{pH}=8,3}$	(Слика 1 а)
2. само HCO_3^-	$V(\text{HCl})_{ff} = 0$, $V(\text{HCl})_{mr.} > 0$ $V(\text{HCl})_{\text{pH}=8,3} = 0$, $V(\text{HCl})_{\text{pH}=4,5} > 0$	(Слика 1 б)
3. само CO_3^{2-}	$V(\text{HCl})_{mr.} = 2 \cdot V(\text{HCl})_{ff}$ $V(\text{HCl})_{\text{pH}=4,5} = 2 \cdot V(\text{HCl})_{\text{pH}=8,3}$	(Слика 1 в).



Слика 1. Облик на титрациона крива на: (а) титрација на NaOH со HCl , (б) титрација на NaHCO_3 со HCl и (в) титрација на Na_2CO_3 со HCl . (x-оска: $V(\text{HCl})$, y-оска: pH).

Со оглед на тоа дека HCO_3^- е амфолит (се однесува и како база и како киселина), во присуство на NaOH настанува реакцијата опишана со равенката:



што значи дека во даден раствор се можни само следните комбинации: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

Соединение	Титрација од две проби
NaOH	$V_{ff.} = V_{mr.}$
Na_2CO_3	$V_{ff.} = \frac{1}{2} V_{mr.}$
NaHCO_3	$V_{ff.} = 0$
$\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{ff.} > \frac{1}{2} V_{mr.}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$	$V_{ff.} < \frac{1}{2} V_{mr.}$

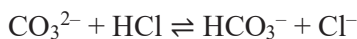
Пример 4.40:

Алкалноста на природните води најчесто потекнува од присуство на OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- кои можат да постојат поединечно или во комбинација. За титрирање на 100,0 mL примерок вода до $\text{pH} = 8,3$ се потрошени 18,76 mL раствор на HCl со концентрација од 0,02812 mol/L. За титрација на втор аликвот од 100,0 mL до $\text{pH} = 4,5$ се потрошени 48,12 mL од растворот на HCl . Да се определи алкалноста, т.е. нејзиното потекло, и да се изразат масените концентрации на присутните јонски видови како делови од милион. $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{C}) = 12$.

Решение:

$$\begin{aligned} V(\text{примерок}) &= 100,0 \text{ mL} \\ V(\text{HCl})_{\text{pH} = 8,3} &= 18,76 \text{ mL} \\ V(\text{HCl})_{\text{pH} = 4,5} &= 48,12 \text{ mL} \\ c(\text{HCl}) &= 0,02812 \text{ mol/L} \\ \gamma(\text{CO}_3^{2-}) &= ? \quad \gamma(\text{HCO}_3^-) = ? \end{aligned}$$

Бидејќи волуменот на титрантот потребен да се постигне завршна точка на $\text{pH} = 4,5$ е два пати поголем од волуменот на титрантот потребен да се постигне завршна точка на $\text{pH} = 8,3$, следува дека алкалноста потекнува само од присуството на HCO_3^- и CO_3^{2-} . При титрацијата на растворот до $\text{pH} = 8,3$ се одвива реакцијата прикажана со равенката:



Според тоа:

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{HCl})_{\text{pH} = 8,3}$$

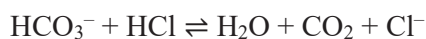
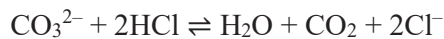
$$m(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{pH} = 8,3} \cdot M(\text{CO}_3) = 0,02812 \text{ mol/L} \cdot 18,67 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 60 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = 0,03151 \text{ g} = 31,51 \text{ mg}$$

Оваа маса се однесува на 100,0 mL проба што се титрира. За да се прикаже резултатот во ppm, треба да се најдат mg на CO_3^{2-} на еден литар раствор. Па според тоа се добива:

$$\gamma(\text{CO}_3^{2-}) = 315,1 \text{ mg/L} = 315,1 \text{ ppm}$$

Со титрација на втората проба до $\text{pH} = 4,5$ настануваат реакциите опишани со равенките:



Според тоа:

$$n(\text{HCl})_{\text{pH} = 4,5} = 2 \cdot n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-)$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl})_{\text{pH} = 4,5} - 2 \cdot n(\text{CO}_3^{2-})$$

$$\frac{m(\text{HCO}_3^-)}{M(\text{HCO}_3^-)} = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - 2 \cdot \frac{m(\text{CO}_3^{2-})}{M(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$m(\text{HCO}_3^-) = \left[c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - 2 \cdot \frac{m(\text{CO}_3^{2-})}{M(\text{CO}_3^{2-})} \right] \cdot M(\text{HCO}_3^-)$$

$$m(\text{HCO}_3^-) = \left[0,02812 \text{ mol/L} \cdot 48,12 \cdot 10^3 \text{ L} - 2 \cdot \frac{0,03151 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \right] \cdot 61 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{HCO}_3^-) = 0,01849 \text{ g} = 18,49 \text{ mg}$$

Оваа маса се однесува на 100,0 mL проба што се титрира. За да се прикаже резултатот во ppm, треба да се пресмета масата на HCO_3^- (изразена во mg) во еден литар раствор. Па според тоа се добива:

$$\gamma(\text{HCO}_3^-) = 184,9 \text{ mg/L} = 184,9 \text{ ppm}$$

Пример 4.41:

Примерок со маса од 1,15 g кој содржи смеса од NaOH, Na_2CO_3 и вода е разреден до 100,0 mL. Аликвот од 25,00 mL од овој раствор се титрира со стандарден раствор на HCl со концентрација од 0,1000 mol/L во присуство на индикаторот фенолфталеин (*ff*), при што се потрошени 48,60 mL од титрантот. Друг аликвот од 25,00 mL од растворот се титрира со стандардниот раствор на HCl во присуство на индикаторот метил оранж (*mo*), при што се потрошени 61,80 mL од титрантот. Да се пресметаат масените удели на NaOH (40,0 g/mol) и Na_2CO_3 (106 g/mol) во пробата.

Решение:

$$m(\text{примерок}) = 1,15 \text{ g}$$

$$V_{\text{вк}} = 100,0 \text{ mL}$$

$$V_1 = 25,00 \text{ mL}$$

$$w(\text{NaOH}) = ?$$

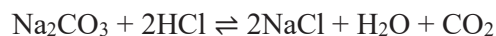
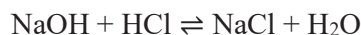
$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{HCl})_{ff} = 48,60 \text{ mL}$$

$$V(\text{HCl})_{mo} = 61,80 \text{ mL}$$

Во присуство на индикаторот метил оранж се одвиваат процесите опишани со равенките:



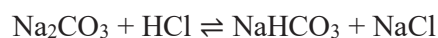
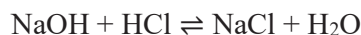
Според тоа, вкупното количество на HCl е збир на количествата на HCl потребни за да реагираат со NaOH и со Na_2CO_3 :

$$n(\text{HCl})_{mo} = n(\text{HCl})_{\text{NaOH}} + n(\text{HCl})_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Ако се земат предвид количествените односи според реакциите дадени погоре, се добива:

$$n(\text{HCl})_{mo} = n(\text{NaOH}) + 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

Во присуство на индикаторот фенолфталеин се одвиваат реакции дадени со равенките:



Според тоа:

$$n(\text{HCl})_{ff} = n(\text{HCl})_{\text{NaOH}} + n(\text{HCl})_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$n(\text{HCl})_{ff} = n(\text{NaOH}) + n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Од разликата на количествата на HCl во присуство на метил оранж и фенолфталеин може да се добие количеството на Na₂CO₃.

$$n(\text{HCl})_{mo} - n(\text{HCl})_{ff} = n(\text{NaOH}) + 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{NaOH}) + n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})_{mo} - n(\text{HCl})_{ff} = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{mo} - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{ff}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1000 \text{ mol/L} \cdot (61,80 - 48,60) \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,001320 \text{ mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{25 \text{ mL}} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,00132 \text{ mol} \cdot 106 \text{ g/mol} = 0,13992 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{100 \text{ mL}} = 4 \cdot 0,13992 \text{ g} = 0,55968 \text{ g}$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{проба})} \cdot 100 = \frac{0,55968 \text{ g}}{1,15 \text{ g}} = 48,7 \%$$

Количеството NaOH може да се пресмета и од двете титрации (со метил оранж и/или со фенолфталеин), т.е. со замена во еден од изразите:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})_{mo} - 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

или

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})_{ff} - n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Според тоа:

$$n(\text{NaOH}) = c \cdot V(\text{HCl})_{ff} - n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1000 \text{ mol} \cdot 48,60 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,00132 \text{ mol} = 0,00354 \text{ mol}$$

$$m(\text{NaOH})_{25 \text{ mL}} = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0,00354 \text{ mol} \cdot 40,0 \text{ g/mol} = 0,1416 \text{ g}$$

$$m(\text{NaOH})_{100 \text{ mL}} = 4 \cdot 0,1416 \text{ g} = 0,5664 \text{ g}$$

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{0,5664 \text{ g}}{1,15 \text{ g}} = 49,3 \%$$

Пример 4.42:

Примерок од некое јонско соединение NaA, каде A⁻ е анјон од слаба киселина, е растворен во вода до вкупен волумен од 100,0 mL и титриран со раствор на HCl со концентрација од 0,100 mol/L. По додавање на 500,0 mL HCl била измерена pH-вредност на растворот и таа изнесувала 5,00. Експериментаторот исто така открил дека еквивалентната точка помеѓу непознатата сол и HCl се постигнала при додавање на 1,00 L HCl.

- А. Да се определи K_b -вредноста за A^- .
 В. Да се пресмета рН-вредноста на растворот во еквивалентната точка.

Решение:

$$V(\text{NaA}) = 100,0 \text{ mL} = 0,1000 \text{ L}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{HCl})_1 = 500 \text{ mL} = 0,500 \text{ L}$$

$$V(\text{HCl})_2 = 1,00 \text{ L}$$

$$\text{pH}_1 = 5,00$$

$$\text{pH}_2 = ?$$

$$K_b = ?$$

- А. За постигнување на еквивалентната точка е потребно во системот да се додаде 1,00 L HCl. Во првиот случај, кога се додадени 500 mL HCl, NaA не е целосно преведена во HA, што значи дека во системот има слаба киселина и нејзина сол, односно пуфер. Според тоа, рН се пресметува со помош на Хендерсон-Хаселбаховата равенка:

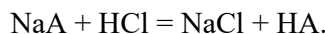
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{NaA})_e}{c(\text{HA})_e}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n(\text{NaA})_e}{n(\text{HA})_e}$$

Рамнотежното количество на NaA може да се пресмета како:

$$n(\text{NaA})_e = n(\text{NaA})_o - n(\text{NaA})_{\text{изр.}} = n(\text{NaA})_o - n(\text{HCl})_1$$

Почетното количество на NaA, $n(\text{NaA})_o$, се определува врз основа на податоците кои се однесуваат на постигнувањето **еквивалентна точка**. Тогаш количествата на NaA и HCl се еднакви како резултат на одвивањето на реакцијата која може да се запише со следната равенка:



Во еквивалентната точка :

$$n(\text{NaA})_o = n(\text{HCl})_2 = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_2.$$

Со замена на овој израз во погорниот, за $n(\text{NaA})_e$ се добива:

$$n(\text{NaA})_e = n(\text{NaA})_o - n(\text{HCl})_1 = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_2 - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_1$$

$$n(\text{NaA})_e = c(\text{HCl}) \cdot [V(\text{HCl})_2 - V(\text{HCl})_1]$$

Рамнотежното количество HA е еднакво на изреагираното количество HCl (дисоцираното количество HA може да се занемари), односно:

$$n(\text{HA})_e = n(\text{HCl})_1 = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n(\text{NaA})_e}{n(\text{HA})_e}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V(\text{HCl})_2 - V(\text{HCl})_1]}{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{V(\text{HCl})_2 - V(\text{HCl})_1}{V(\text{HCl})_1} = \text{p}K_a + \log \frac{0,500 \text{ L}}{0,500 \text{ L}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 5,00$$

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 5,00$$

$$\text{p}K_b = 9,00$$

В. Во еквивалентната точка има слаба киселина и неутрална сол (NaCl), така што pH на растворот може да се пресмета според равенката за константа на дисоцијација на слабата киселина:

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)_e^2}{c(\text{HA})_o - c(\text{H}^+)_e}$$

$$c(\text{H}^+)_e = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c(\text{HA})_o}}{2}$$

$$c(\text{HA})_o = \frac{n(\text{HA})_o}{V(\text{p-p})} = \frac{n(\text{HCl})_2}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaA})} = \frac{0,100 \text{ mol}}{1,100 \text{ L}} = 0,09091 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+)_e = \frac{-10^{-5} \text{ mol/L} + \sqrt{10^{-10} 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2 + 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,09091 \text{ mol/L}}}{2}$$

$$c(\text{H}^+)_e = 9,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 3,02$$

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

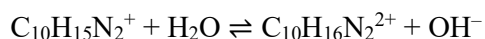
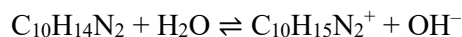
4.1. Да се пресмета рН-вредноста на:

- A. раствор на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ со концентрација $0,0132 \text{ mol/L}$,
- B. раствор на HCl со концентрација $0,0100 \text{ mol/L}$,
- C. раствор на HNO_3 со концентрација $0,030 \text{ mol/L}$,
- D. раствор на HClO_4 со концентрација $0,0025 \text{ mol/L}$,
- E. раствор на H_2SO_4 со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$ ($K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$),
- F. раствор на HF со концентрација $1,0 \text{ mol/L}$ ($K_a = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$),
- G. раствор на HNO_2 со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$ ($K_a = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$),
- H. раствор на NH_3 со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ ($K_b = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$),
- I. раствор на H_3BO_3 со концентрација $0,4 \text{ mol/L}$ ($K_{a1} = 5,81 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$),
- J. раствор на H_2SO_3 со концентрација $0,01 \text{ mol/L}$
($K_{a1} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$),
- K. раствор на H_3PO_4 со концентрација $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
($K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 6,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 5,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- L. раствор на H_2S со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$
($K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- M. раствор на Na_2HPO_4 со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$
($K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 6,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 5,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- N. раствор на NaH_2PO_4 со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$
($K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 6,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 5,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- O. раствор на Na_3PO_4 со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$
($K_{a1}=7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a2}=6,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_{a3}=5,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- P. раствор на NH_4CN со концентрација $0,07 \text{ mol/L}$
($K(\text{NH}_4^+) = 5,70 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$, $K(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$),
- Q. раствор на HCOONa со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$),
- R. раствор на CH_3COONa со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$),
- S. раствор на Na_2CO_3 со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$
($K_{a1}=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $K_{a2}=4,69 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$),
- T. раствор на HOCN со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ ($K_a=3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$),
- U. раствор на KCN со концентрација $0,050 \text{ mol/L}$ ($K_a=6,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$),
- V. раствор на Na_2S со концентрација $0,100 \text{ mol/L}$
($K_{a1}=1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $K_{a2}=4,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- W. раствор на аскорбинска киселина ($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$
($K_{a1}=1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $K_{a2}=5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$),
- X. раствор на $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ со концентрација $0,120 \text{ mol/L}$ ($K_a = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$),
- Y. раствор на NaHSO_4 со концентрација $0,50 \text{ mol/L}$ ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$),

- Z. раствор на NaHCO_3 со концентрација $0,050 \text{ mol/L}$
($K_{a1}=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $K_{a2}=4,69 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$),
- AA. раствор на NaHS со концентрација $0,215 \text{ mol/L}$
($K_{a1}=1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $K_{a2}=4,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$),
- BB. раствор на LiClO_4 со концентрација $2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$,
- CC. раствор на KI со концентрација $0,0250 \text{ mol/L}$.
- 4.2. Да се пресмета pH-вредноста на:
- A. раствор што содржи $0,150 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) и $0,100 \text{ mol HCl}$ на 250 mL ,
- B. раствор што содржи $0,150 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$ ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) и $0,100 \text{ mol NaOH}$ на 250 mL ,
- C. раствор што содржи NaNO_2 со концентрација $0,65 \text{ mol/L}$ и HNO_2 со концентрација $0,40 \text{ mol/L}$ ($K_a = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$).
- 4.3. Да се пресмета pH-вредноста на:
- A. воден раствор на HCl ($36,46 \text{ g/mol}$) со масен удел 14% и густина од $1,054 \text{ g/mL}$.
- B. раствор добиен со разредување на $10,0 \text{ mL}$ на растворот добиен под (A) до $100,0 \text{ mL}$.
- C. раствор добиен со разредување на $10,0 \text{ mL}$ на растворот добиен под (B) до $1,00 \text{ L}$.
- 4.4. Да се пресмета pH-вредноста на:
- A. раствор на амонијак со концентрација $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$),
- B. раствор на амониум нитрат со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$),
- C. раствор добиен со мешање на 50 mL раствор на амонијак со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ и 30 mL раствор на хлороводородна киселина со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$ ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$).
- 4.5. Да се пресмета pH-вредноста на раствор кој се добива ако $20,0 \text{ mL}$ мравска киселина ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) со концентрација $0,200 \text{ mol/L}$ е:
- A. разредена до $45,0 \text{ mL}$ со дестилирана вода.
- B. измешана со $25,0 \text{ mL}$ раствор на NaOH со концентрација $0,160 \text{ mol/L}$,
- C. измешана со $25,0 \text{ mL}$ раствор на NaOH со концентрација $0,200 \text{ mol/L}$,
- D. измешана со $25,0 \text{ mL}$ раствор на натриум формат со концентрација $0,200 \text{ mol/L}$.
- 4.6. Да се пресмета pH-вредноста на следните смеси:
- A. $20,0 \text{ mL}$ раствор на HBr со концентрација $0,150 \text{ mol/L}$ измешан со $40,0 \text{ mL}$ вода,
- B. $25,0 \text{ mL}$ раствор на HNO_3 со концентрација $0,100 \text{ mol/L}$ измешан со $35,0 \text{ mL}$ раствор на NH_3 ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) со концентрација $0,200 \text{ mol/L}$,
- C. $25,0 \text{ mL}$ раствор на $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) со концентрација $0,150 \text{ mol/L}$ измешан со $30,0 \text{ mL}$ раствор на NaOH со концентрација $0,125 \text{ mol/L}$,

- D. 25,0 mL раствор на $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) со концентрација 0,200 mol/L измешан со 40,0 mL стандарден раствор на NaOH со концентрација 0,125 mol/L,
- E. 20,0 mL раствор на HClO_4 со концентрација 0,186 mol/L измешан со 30,0 mL раствор на NaOH со концентрација 0,124 mol/L.
- 4.7. Да се пресмета рН-вредноста на раствор кој се добива ако 40,0 mL на NH_3 ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) со концентрација 0,100 mol/L е:
- A. разреден до 60,0 mL со дестилирана вода,
- B. измешан со 20,0 mL раствор на HCl со концентрација 0,200 mol/L,
- C. измешан со 20,0 mL раствор на HCl со концентрација 0,250 mol/L,
- D. измешан со 20,0 mL раствор на NH_4Cl со концентрација 0,200 mol/L,
- E. измешан со 20,0 mL раствор на HCl со концентрација 0,100 mol/L.
- 4.8. Да се пресмета рН-вредноста на растворите што се добиваат со мешање на следните супстанции во еден литар вода:
- A. 1 mol KOH и 1 mol NaF ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$),
- B. 1 mol NH_4^+ ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) и 1 mol NaOH,
- C. 1 mol HCl и 1 mol NH_3 ,
- D. 1 mol KOH и 1 mol HCl.
- 4.9. Да се пресмета рН-вредноста на:
- A. раствор кој е подготвен со мешање на 200 mL раствор на HCl со концентрација 0,1 mol/L и 100 mL NH_3 ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) со концентрација 0,1 mol/L и разреден до 500 mL,
- B. раствор кој е подготвен со растворање на 9,20 g млечна киселина (90,08 g/mol, $pK_a = 3,86$) и 11,15 g натриум лактат (112,06 g/mol) во вода и разреден до 1,00 L,
- C. раствор подготвен со мешање на 20,0 mL HNO_2 ($K_a = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) со концентрација 0,150 mol/L со 30,0 mL NaNO_2 со концентрација 0,100 mol/L,
- D. раствор подготвен со растворање на 3,343 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (132,14 g/mol, $K_a = 5,68 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$) во вода, додавање 125,0 mL NaOH со концентрација 0,1011 mol/L и разредување до 500,0 mL,
- E. раствор што се добива со мешање на 60 mL NaOH со концентрација 0,05 mol/L и 40 mL KOH со концентрација 0,04 mol/L,
- F. раствор што се добива со мешање на 73,57 g глутаминска киселина ($\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4$, $K_{a1} = 8,5 \cdot 10^{-5}$, $K_{a2} = 3,39 \cdot 10^{-10}$, 147,13 g/mol) и 20,0 g NaOH (40,00 g/mol) и дополнување на колбата со вода до 1,000 L,
- G. раствор што се добива со мешање на 30 mL раствор на бариум хидроксид со концентрација 0,1 mol/L и 20 mL раствор на сулфурна киселина со концентрација 0,2 mol/L. Да се претпостави дека супстанците во воден раствор се целосно дисоцирани на јони.

- 4.10. Да се пресмета рН-вредноста на растворот кој е:
- А. подготвен со растворање на 3,00 g салицилна киселина, $C_6H_4(OH)COOH$ (138,12 g/mol, $pK_a = 2,97$), во 50,0 mL NaOH со концентрација 0,1130 mol/L и разреден со вода до 500,0 mL,
 - В. подготвен со растворање на 3,30 g $(NH_4)_2SO_4$ (132,14 g/mol) во вода, додавање 125,0 mL раствор на NaOH со концентрација 0,1011 mol/L и разреден со вода до 500,0 mL ($K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L),
 - С. подготвен со растворање на 2,32 g аланин, $C_3H_7NO_2$ (93,13 g/mol, $pK_{a1} = 2,3$ и $pK_{a2} = 9,1$), во 100 mL раствор на HCl со концентрација 0,0200 mol/L и разреден со вода до 250,0 mL.
- 4.11. Колкава маса на NaCN (49,00 g/mol) треба се извага и да се раствори во доволно количество вода, за да се подготви 250 mL раствор со рН = 10?
 $K_a(HCN) = 6,2 \cdot 10^{-10}$ mol/L (Да се примени едноставен израз за пресметување на рН!)
- 4.12. Белиот оцет кој се користи во исхраната е со удел од 5,0 % (m/V). Ако густината на белиот оцет е 1,007 g/cm³, колкава е рН-вредноста на растворот?
 $M(CH_3COOH) = 60,05$ g/mol, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L.
- 4.13. За да се раствори некоја руда, помешани се еднакви количества на сулфурна и хлороводородна киселина со одредено количество вода, при што добиената смеса имала рН = 0,00. По 100-кратно разредување, рН на смесата било 1,91. Ако е познато дека $K_b(SO_4^{2-}) = 8,33 \cdot 10^{-13}$ mol/L, да се пресмета количествената концентрација на H^+ , HCl и H_2SO_4 во почетната смеса.
- 4.14. Во 10 mL раствор на хлороводородна киселина се додадени 10 mL раствор од натриум хидроксид во кој концентрацијата на базата изнесува 0,1 mol/L. рН-вредноста на вака добиениот раствор е 1,3. Колкава била почетната концентрација на хлороводородната киселина?
- 4.15. Низ 200 mL раствор на сребро формат, $HCOOAg$ (152,89 g/mol), пропуштен е вишок на хлороводородна киселина до целосно издвојување на талог. По издвојувањето на талог рН-вредноста на растворот изнесувала 2. Да се пресмета масата на солта во почетниот раствор. $K_a(HCOOH) = 1,82 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
- 4.16. Некој раствор е добиен со растворање на 1 mol оцетна киселина и 1 mol дихлорооцетна киселина во вода до конечен волумен од еден литар. Да се пресмета концентрацијата на ацетатниот и дихлороацетатниот јон во растворот. Константите на дисоцијација на оцетна киселина и дихлорооцетна киселина се $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L и $5,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, соодветно.
- 4.17. Никотинот, $C_{10}H_{14}N_2$, е база која може да прими два протона ($K_1 = 7 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-11}$). Колкава е количествената концентрација на $C_{10}H_{14}N_2$, $C_{10}H_{15}N_2^+$, $C_{10}H_{16}N_2^{2+}$ и на OH^- во раствор на никотин со концентрација од 0,050 mol/L?



- 4.18. Во раствор на OCl^- со концентрација од $1,00 \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-]$ е $5,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Да се пресметаат K_a и K_b за киселината и базата, соодветно.
- 4.19. Воден раствор, во кој концентрацијата на флуороводородната киселина е $0,2 \text{ mol/L}$, има рН-вредност која изнесува $1,92$. Да се определи K_a -вредноста за HF врз основа на дадените податоци.
- 4.20. Некоја монопротонска киселина со маса од $21,42 \text{ g}$ и моларна маса од 102 g/mol е растворена во вода така што вкупниот волумен на растворот е $1,4 \text{ L}$. Со рН-метар е утврдена вредноста на рН од $2,82$. Да се пресмета колку изнесува pK_a на монопротонската киселина.
- 4.21. Кодеинот ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$) е дериват на морфин што се користи како аналгетик или наркотик. Во минатото често се користел во сирупи за кашлица, но денес се користи сè помалку бидејќи предизвикува зависност. Ако е познато дека раствор на кодеин со аналитичка концентрација $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ има рН-вредност $9,52$, да се пресмета неговата K_b -вредност.
- 4.22. Концентрацијата на една слаба монопротонска киселина, HA , во воден раствор изнесува $0,25 \text{ mol/L}$. Со претходни аналитички мерења било утврдено дека киселината е 3% дисоцирана. Да се пресмета рН-вредноста на растворот, како и K_a -вредноста на киселината.
- 4.23. Бензоевата киселина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) се користи како конзерванс (се прикажува како Е 210) за колбаси, кечап, сенф и други сосови, маргарин и голем број други производи. Таа го спречува растот на мувлата и штити од евентуално присуство на некои бактерии. Бензоевата киселина не е опасна за човечкото тело. Боровинките, брусницата и јагодите се примери на бобинки кои содржат релативно големи количества бензоева киселина. Конзервациониот ефект се јавува кога рН е под 5 .
- А. Да се пресмета рН-вредноста за раствор на бензоева киселина со $c = 0,012 \text{ mol/L}$ и $K_a = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- В. Да се определи односот на концентрацијата на бензоатни јони и бензоева киселина во овошен сок со рН = 4 .
- С. Да се пресмета рН-вредноста на раствор што се добива кога 25 mL бензоева киселина ($c = 0,0150 \text{ mol/L}$) ќе се додадат на 17 mL раствор на натриум хидроксид ($c = 0,0120 \text{ mol/L}$).
- 4.24. Следниве неколку барања се однесуваат на мравска и оцетна киселина.
- А. Да се пресметаат рН-вредноста и степенот на дисоцијација α_1 на разредена мравска киселина ($c = 0,5 \text{ mol/L}$). $K_a(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

- В. Да се пресметаат рН-вредноста и степенот на дисоцијација α_2 на разредена оцетна киселина ($c = 0,5 \text{ mol/L}$). $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- С. 1,5 L смеса од двете киселини содржи 0,75 mol оцетна киселина и 34,5 g мравска киселина. Да се пресметаат степенот на дисоцијација на двете киселини и рН-вредноста на растворот. $M(\text{HCOOH}) = 46 \text{ g/mol}$.
- Да се користат едноставните формули за пресметување на рН.
- 4.25. Една таблета витамин С содржи 500 mg чиста аскорбинска киселина, $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (176,12 g/mol; $K_a = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Колкава ќе биде рН-вредноста на растворот што се добива со растворање на една таблета витамин С во дестилирана вода до конечен волумен од 200 mL?
- 4.26. Една таблета аспирин содржи 325 mg чиста ацетилсалицилна киселина, $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ (180,158 g/mol; $K_a = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Да се пресмета рН-вредноста на растворот што се добива со растворање на две таблети аспирин во вода, при што се добива раствор со конечен волумен од 237 mL.
- 4.27. Некоја киселина НХ е 25 % дисоцирана во вода. Ако рамнотежната концентрација на НХ е 0,30 mol/L, да се пресмета K_a за НХ.
- 4.28. Трихлорооцетната киселина ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) е корозивна киселина што се користи за таложење на протеините. рН-вредноста на раствор на трихлорооцетна киселина со концентрација 0,050 mol/L е иста со рН-вредноста на раствор на HClO_4 со концентрација 0,040 mol/L. Да се пресмета K_a -вредноста за трихлорооцетната киселина.
- 4.29. Да се одговори на следните барања кои се однесуваат на рН на одредени раствори.
- А. 85,50 mL глацијална оцетна киселина ($w = 100 \%$, $\rho = 1,053 \text{ g/cm}^3$, $M = 60,05 \text{ g/mol}$) се разредени до 250,0 mL со дестилирана вода. Да се пресмета аналитичката концентрација на оцетна киселина во разредениот раствор.
- В. Ако 26,00 mL од разредената киселина (добиена под А) се разредат до точно 800,0 mL, се добива раствор со рН = 2,74. Да се пресмета K_a за оцетна киселина.
- С. Растворот од 800 mL подготвен под В се дели на два еднакви волумени од по 400 mL. Во првиот дел се додаваат 5,0 mL раствор на HCl со концентрација 6,0 mol/L, додека во вториот дел се додаваат 5,0 mL раствор на NaOH со концентрација 6,0 mol/L. Колкава е вредноста на рН на двата раствора по додавањето на HCl и NaOH , соодветно?
- 4.30. Активната компонента на аспирирот е ацетилсалицилната киселина. Примерок на ацетилсалицилна киселина со маса од 2,515 g стехиометриски реагира со 27,36 mL раствор на NaOH со концентрација од 0,5106 mol/L. Ако во растворот што содржи ацетилсалицилна киселина и NaOH се додадат 13,68 mL раствор на HCl со концентрација 0,1578 mol/L, рН-вредноста на добиената смеса е 3,48.

Да се пресметаат моларната маса на ацетилсалицилната киселина и нејзината K_a -вредност.

- 4.31. Комерцијалните избелувачи обично претставуваат раствори од натриум хипохлорит, NaOCl, со масен удел од 5 %. Вредноста на K_a (HOCl) е $2,8 \cdot 10^{-8}$ mol/L.
- А. Да се пресмета рН-вредноста на 5 % раствор од белило.
- В. Да се определи односот $[OCl^-] / [HOCl]$ во раствор пуфериран на рН = 6,20.
- 4.32. Раствор на сулфуреста киселина ($K_{a1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $K_{a2} = 6,6 \cdot 10^{-8}$ mol/L) има аналитичка концентрација од 0,050 mol/L. Да се пресметаат рамнотежните концентрации на сите одделни форми присутни во растворот при рН = 4,593.
- 4.33. Во раствор на $H_2C_2O_4$ ($K_{a1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $K_{a2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L) со аналитичка концентрација од 0,1 mol/L се додаваат водородни јони за рН на средината да се нагоди на 2. Со помош на вредностите за α да се пресметаат концентрациите на сите одделни форми на $H_2C_2O_4$ во растворот.
- 4.34. Некоја монопротонска киселина HA има $pK_a = 4,00$. Да се пресметаат уделите α на HA и A^- при рН = 5,00. Дали добиените вредности се во согласност со односот $[A^-] / [HA]$ при рН = 5,00?
- 4.35. Двобазното соединение B има $pK_{b1} = 4,00$ и $pK_{b2} = 6,00$. Да се пресмета уделот α на BH_2^{2+} при рН = 7,00.
- 4.36. Пуфер кој содржи киселина HA со концентрација 0,2000 mol/L и нејзина конјугирана база A^- со концентрација 0,1500 mol/L има рН = 3,35. Колкава ќе биде рН-вредноста на растворот по додавање на 0,1500 mol NaOH во 5 L од овој раствор?
- 4.37. Одреден пуферски раствор содржи HCOOH и HCOONa со концентрации од 0,010 mol/L. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
- А. Колку изнесува рН на пуферскиот раствор?
- В. Колкава ќе биде рН-вредноста ако се додадат 0,002 mol цврст NaOH во еден литар од пуферот?
- С. Колкава ќе биде рН-вредноста на растворот ако истото количество NaOH се додаде во еден литар вода?
- Д. Колкава ќе биде рН вредноста ако истото количество NaOH се додаде во пуферски раствор во кој концентрациите на киселината и базата се 0,10 mol/L наместо 0,010 mol/L?
- 4.38. Некој пуфер е подготвен од оцетна киселина ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L) и натриум ацетат. Количество од 1,5 mol оцетната киселина е измешано со 2,5 mol натриум ацетат во колба од 150 mL и колбата е дополнета до ознаката со вода.

- A. Да се пресмета рН-вредноста на добиениот пуфер.
- B. Да се пресмета колкав дел од оцетната киселина е дисоциран во овој воден раствор.
- C. При која рН-вредност пуферот ќе има најголем пуферски капацитет?
- 4.39. Сахаринот, $C_7H_4NSO_3H$ (183,18 g/mol), е слаба киселина ($K_a = 2,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L) и се додава во многу безалкохолни пијалаци како засладувач. Волумен од 0,250 L од пијалакот „Coca Cola diet“, која содржи сахарин, бил пуфериран на рН = 5,48 со додавање на $2,00 \cdot 10^{-3}$ g натриум сахаринат, $Na(C_7H_4NSO_3)$ (205,163 g/mol). Колкава е конечната концентрација на сахаринот и натриум сахаринатот во растворот?
- 4.40. На хемичар кој ја испитува животната средина му е потребен карбонатен пуфер со рН = 10,00 за да ги испита ефектите од киселите дождови врз варовнички почви. Колку грама Na_2CO_3 (106 g/mol) треба да додаде во 1,50 L свежо подготвен раствор на $NaHCO_3$, чијашто концентрација е 0,200 mol/L, за да го подготви пуферот? За H_2CO_3 : $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ mol/L; $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ mol/L.
- 4.41. Колкава маса натриум ацетат (82,03 g/mol) треба да се извага и колкав волумен оцетна киселина со концентрација 2 mol/L треба да се земе за да се подготви 500 mL пуфер со рН = 5,00 во кој концентрацијата на CH_3COOH е 0,500 mol/L?
 $pK_a(CH_3COOH) = 4,76$.
- 4.42. Како се подготвува пуфер од бензоева киселина, C_6H_5COOH (122,123 g/mol; $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L) и бензоат со рН = 4,25, ако треба киселата компонента да се додаде во 5,0 L раствор на натриум бензоат (C_6H_5COONa) со концентрација од 0,050 mol/L?
- 4.43. Да се опише како ќе се подготват 100 mL ацетатен пуфер во кој концентрацијата на киселината е 0,200 mol/L, а рН = 5,00, ако на располагање се глацијална оцетна киселина ($w = 100$ %, $\rho = 1,049$ g/mL, $M = 60,05$ g/mol, $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ mol/L) и раствори на $NaOH$ и HCl со концентрација од 3 mol/L.
- 4.44. Лимонската киселина ($C_6H_8O_7$) е трипротонска киселина која често се користи за подготовка на пуфери. Нејзините pK_a -вредности се 3,13; 4,76 и 6,40, а моларната маса е 192,12 g/mol. Колкава маса (g) од лимонската киселина и колкав волумен (mL) од растворот на $NaOH$ со концентрација 1,00 mol/L се потребни за да се подготват пуфери со рН = 3,3 и 6,5? Волуменот на пуферот треба да биде 100,0 mL, а концентрацијата на слабата база во пуферот 0,100 mol/L.
- 4.45. Како се подготвува 500 mL пуфер со рН = 2,8, во кој концентрацијата на киселината треба да биде 0,06 mol/L, ако на располагање се хемикалиите дадени во табелата подолу?
- 4.46. Како се подготвува 1,00 L пуфер со рН = 9,8, во кој концентрацијата на базата треба да биде 0,10 mol/L, ако на располагање се хемикалиите дадени во табелата подолу?

CH ₃ COOH(l)	60,05 g/mol	$K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ mol/L	$w = 100 \%$ $\rho = 1,049$ g/mL
H ₃ PO ₄ (l)	98 g/mol	$K_{a1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ mol/L $K_{a2} = 6,32 \cdot 10^{-8}$ mol/L $K_{a3} = 4,5 \cdot 10^{-13}$ mol/L	$w = 85 \%$ $\rho = 1,88$ g/mL
H ₂ CO ₃ (l)	62,03 g/mol	$K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L $K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ mol/L	$w = 85 \%$ $\rho = 1,668$ g/mL
NH ₃ (aq)	17,031 g/mol	$K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$ mol/L	$w = 31 \%$ $\rho = 0,769$ g/mL
CH ₃ COONa(s)	82,03 g/mol		
NH ₄ Cl(s)	53,49 g/mol		
NaH ₂ PO ₄ (s)	119,98 g/mol		
Na ₂ HPO ₄ (s)	141,96 g/mol		
KHCO ₃ (s)	100,115 g/mol		
K ₂ CO ₃ (s)	138,205 g/mol		

4.47. На располагање се следните хемикалии:

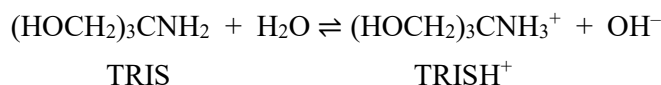
Киселини (pK _a) / соли (pK _a за киселините од кои се добиени)	Раствори (pK _a)
Бензоева киселина, C ₆ H ₅ COOH (4,19)	5 mol/L HCl
Натриум ацетат, CH ₃ COONa (4,74)	1 mol/L CH ₃ COOH (4,74)
Калиум флуорид, KF (3,14)	2,6 mol/L NaOH
Амониум хлорид, NH ₄ Cl (9,26)	1 mol/L HOCl (7,46)

Која комбинација од реагенси ќе се користи за да се подготват пуфери со следните pH-вредности:

- A. 3,0 B. 4,0 C. 5,0 D. 7,0 E. 9,0?

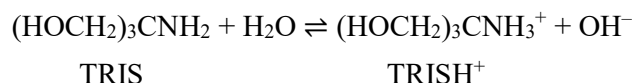
4.48. Tris(хидроксиметил)аминометан, познат како TRIS, често се користи како пуфер при биомедицински истражувања.

За реакцијата дадена подолу $K_b = 1,19 \cdot 10^{-6}$ mol/L е:



- A. Кој опсег на pH е оптимален за овој пуфер?
 B. Да се пресмета односот [TRIS] / [TRISH⁺] при pH = 7,00 и pH = 9,00.
 C. Некој пуфер е подготвен со растворање на 50,0 g TRIS-база (121,14 g/mol) и 65,0 g TRIS-хидрохлорид (TRISHCl, 157,598 g/mol) до вкупен волумен од 2,0 L. Колкава е pH-вредноста ако на 200,0 mL од пуферот се додаде 0,50 mL HCl со концентрација 12 mol/L?

4.49. Да се пресмета колкав волумен на раствор на NaOH со концентрација 0,500 mol/L треба да се додаде на 10,0 g од TRIS-хидрохлорид (157,598 g/mol) за да се добие раствор со pH = 7,60 и конечен волумен од 250 mL. Константата на базност на хидролизата прикажана со равенката изнесува $K_b = 1,19 \cdot 10^{-6}$ mol/L.



4.50. Константата на дисоцијација (K_b) за имидазол, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, (слаба база) е $8,8 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

A. Колкави волумени на раствори на имидазол и HCl, секој со концентрација од 0,200 mol/L, треба да се измешаат за да се добие 100 mL пуферски раствор со pH = 7,00?

B. Да се пресмета pH-вредноста на пуферот кој се добива со разредување на пуферот добиен под A до 1,000 L.

4.51. K_b -вредноста за имидазол, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, (слаба база) е $8,8 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

A. Да се пресмета pH-вредноста на раствор добиен со мешање на 1,00 g имидазол, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (68,077 g/mol) со 1,00 g имидазол хидрохлорид, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ (104,535 g/mol) и разредување до 100,0 mL.

B. Да се пресмета pH-вредноста ако во растворот добиен под A се додадат 2,30 mL раствор на HClO_4 со концентрација 1,07 mol/L.

C. Колкав волумен раствор на HClO_4 со концентрација 1,07 mol/L треба да се додаде на 1,00 g имидазол за да се добие раствор со pH = 6,93?

4.52. За H_2CO_3 : $K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L и $K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ mol/L.

A. Колкава маса NaHCO_3 (84,007 g/mol) треба да се додаде на 4,00 g калиум карбонат (138,206 g/mol) за да се подготви 500 mL раствор со pH = 10,80?

B. Колкава ќе биде pH-вредноста ако во растворот под A се додадат 100 mL раствор на HCl со концентрација 0,100 mol/L?

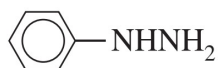
C. Колку милилитри HNO_3 со концентрација 0,320 mol/L треба да се додадат на 4,00 g K_2CO_3 за да се добијат 250 mL раствор со pH = 10,00?

4.53. Колку милилитри NaOH со концентрација 0,202 mol/L треба да се додадат во 25,0 mL раствор од салицилна киселина (2-хидроксибензоева киселина, $pK_a = 2,97$) со концентрација 0,0233 mol/L за да се добие раствор со pH = 3,50?

4.54. Да се опише како се подготвува 100 mL пуфер во кој концентрацијата на киселината е 0,100 mol/L, а pH на пуферот треба да е 1,50. На располагање има пиколинска киселина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (пиридин-2-карбоксилна киселина, 123,11 g/mol, $pK_a = 1,07$) и раствори на HCl и NaOH со концентрација 1,0 mol/L. Колку милилитри HCl или NaOH се потребни?

- 4.55. Колку грама Na_2SO_4 (142,04 g/mol) и H_2SO_4 (98,08 g/mol) треба да се измешаат за да се подготви 1,000 L пуфер со $\text{pH} = 2,80$? Концентрацијата на киселината во пуферот треба да е 0,2000 mol/L. $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
- 4.56. Потребно е да се подготви раствор на $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ (чија аналитичка концентрација изнесува 0,05 mol/L), HClO_4 (со аналитичка концентрација 0,001 mol/L) и NaClO_4 . Јонската сила на растворот треба да изнесува 2 mol/L. Колкава треба да е концентрацијата на NaClO_4 во овој раствор за да се добие потребната јонска сила?
- 4.57. Да се пресмета јонската сила на раствор што се добива со мешање на $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ и MgSO_4 со аналитички концентрации 0,05 mol/L и 0,001 mol/L, соодветно.
- 4.58. Колкава е јонската сила на раствор што содржи KNO_3 со концентрација 0,05 mol/L и раствор на Na_2SO_4 со концентрација 0,1 mol/L?
- 4.59. Во крвната плазма доминантни јони се: Na^+ , Cl^- и HCO_3^- . Нивните просечни концентрации се 0,14 mol/L, 0,10 mol/L и 0,025 mol/L, соодветно. Да се пресмета јонската сила на крвната плазма.
- 4.60. Колку изнесува јонската сила на раствор на:
- A. NaCl со концентрација 0,1 mol/dm³?
 - B. Na_2SO_4 со концентрација 0,1 mol/dm³?
 - C. Na_3PO_4 со концентрација 0,1 mol/dm³?
- Да се изведе генерален заклучок во кој случај јонската сила е еднаква на концентрацијата на електролитот.
- 4.61. Да се пресмета јонската сила на растворот кој се добива со мешање на 10,0 mL HCl со концентрација 0,0100 mol/L и 80,0 mL H_2SO_4 со концентрација 0,0400 mol/L.
- 4.62. За раствор на Na_2SO_4 со концентрација 0,03 mol/L да се пресметаат:
- A. коефициентите на активитет за Na^+ и SO_4^{2-} и да се претпостави дека $\alpha(\text{Na}^+) = \alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 0,3$ nm,
 - B. среден коефициент на активитет на солта.
- 4.63. Да се пресмета активитетот на водородните јони во раствор од некоја слаба монопротонска киселина со концентрација 1,0 mol/L. Да се претпостави дека киселината е 0,4 % дисоцирана.
- 4.64. Да се пресмета концентрацијата на хидроксидните јони и pH на раствор од $\text{Ba}(\text{OH})_2$ со концентрација 0,0167 mol/dm³.
- A. Да се занемари јонската сила на растворот.
 - B. Да се земе предвид јонската сила на растворот ($\alpha_i = 0,35$ nm).

- 4.65. Да се пресмета рН-вредноста на растворот што содржи 0,010 mol/L HCl и 0,040 mol/L KClO₄. Да се земе предвид јонската сила на растворот ($\alpha(\text{H}^+) = 0,86$ nm).
- 4.66. За колку ќе се промени рН-вредноста ако на 20 mL раствор на KOH со концентрација 0,250 mol/L се додадат 80 mL раствор на ZnCl₂ со концентрација 0,040 mol/L?
- A. Да се занемари јонската сила на растворот.
- B. Да се земе предвид јонската сила на растворот ($\alpha(\text{H}^+) = 0,83$ nm; $\alpha(\text{OH}^-) = 0,76$ nm).
- 4.67. Еден раствор се состои од NH₄Cl со концентрација 0,0500 mol/L и NH₄OH ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l) со концентрација 0,0300 mol/L. Да се пресмета рН на растворот.
- A. Да се занемари јонската сила на растворот.
- B. Да се земе предвид јонската сила на растворот.
($\alpha(\text{H}^+) = 0,914$ nm; $\alpha(\text{OH}^-) = 0,900$ nm; $\alpha(\text{NH}_4^+) = 0,898$ nm; $\alpha(\text{Cl}^-) = 0,899$ nm)
- 4.68. Да се пресмета рН на растворот кој се добива со мешање на раствор на NaOH со концентрација 0,010 mol/L и раствор на LiNO₃ со концентрација 0,0120 mol/L.
- A. Да се занемари јонската сила на растворот.
- B. Да се земе предвид јонската сила на растворот ($\alpha_i = 0,83$).
- 4.69. Хлорооцетната киселина има константа на дисоцијација $K_a = 1,38 \cdot 10^{-3}$ mol/L.
- A. Да се пресмета степенот на дисоцијација на хлорооцетна киселина со $c_a = 0,0825$ mol/L.
- B. Да се пресмета степенот на дисоцијација на хлорооцетна киселина со $c_a = 0,0825$ mol/L во раствор кој дополнително содржи и KCl.
И во двата случаја да се земе предвид јонската сила на растворот и да се примени едноставниот израз за пресметување на α .
- 4.70. Следниве барања се однесуваат на активитет.
- A. Измерената рН-вредност на раствор на HCl со концентрација 0,100 mol/L на 25 °C е 1,092. Да се применат овие податоци за да се пресметаат коефициентот на активитет на H⁺ и јонската сила на растворот.
- B. Измерената рН-вредност на смеса од HCl ($c = 0,010$ mol/L) и KCl ($c = ?$ mol/L) на 25 °C е 2,102. Да се пресметаат коефициентот на активитет на H⁺, јонската сила на растворот и аналитичката концентрација на KCl. Да се применат едноставните изрази за пресметување на коефициентите на активитет.
- 4.71. Некој раствор со јонска сила од 0,10 mol/L што содржи фенилхидразин со концентрација 0,0100 mol/L има рН = 8,13. Со примена на коефициентите на активитет да се пресмета рK_a-вредноста на јоните на фенилхидразин што се наоѓаат во фенилхидразин хидрохлорид. Да се смета дека $\alpha(\text{B}) = \alpha(\text{BH}^+) = \alpha(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha(\text{OH}^-) = 0,80$ nm.



фенилхидразин
В



фенилхидразин
хидрохлорид
ВН⁺Сl⁻

4.72.

- A. Да се пресмета рН-вредноста на 1,00 L раствор во кој количествениот однос на HC^{2-} и C^{3-} е 2 : 1. Со H_3C е означена лимонската киселина ($\text{p}K_{\text{a}}$ -вредности: 3,13; 4,76 и 6,40). Да се земе предвид јонската сила на растворот и да се смета дека нејзината вредност е 0,010 mol/L.
- B. Колкава ќе биде рН-вредноста на растворот, ако јонската сила се зголеми на вредност од 0,10 mol/L, а количествениот однос на HC^{2-} и C^{3-} остане константен? Да се користат едноставните изрази за пресметување на коефициентите на активитет.
- 4.73. Раствор на натриум хлороацетат со волумен од 50,0 mL и концентрација 0,10 mol/L, се титрира со раствор на HClO_4 со концентрација 0,10 mol/L. Ако се знае дека $\text{p}K_{\text{a}}$ на хлорооцетна киселина е 2,87, да се пресмета рН-вредноста во следниве точки од титрационата крива:
- A. пред да се додаде титрант,
B. по додавање 15,0 mL од титрантот,
C. по додавање 25,0 mL од титрантот,
D. по додавање 60,0 mL од титрантот.
- 4.74. Раствор на малеинска киселина со волумен од 25,0 mL и концентрација 0,20 mol/L се титрира со раствор на NaOH со концентрација 0,20 mol/L. Да се пресмета рН-вредноста во следниве точки од титрационата крива ($\text{p}K_{\text{a}1} = 1,92$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 6,23$):
- A. пред да се додаде титрант,
B. по додавање 12,5 mL од титрантот,
C. по додавање 25,0 mL од титрантот,
D. по додавање 37,5 mL од титрантот,
E. по додавање 50,0 mL од титрантот.
- 4.75. Примерок од концентриран раствор на HNO_3 (63,01 g/mol) со маса 9,7770 g е разреден со вода во волуметриска колба до 1,00 L. За титрација на 25,0 mL од разредениот раствор се потрошени 23,40 mL раствор на NaOH со концентрација 0,1040 mol/L. Да се пресмета масениот удел на азотна киселина во концентрираниот раствор.

- 4.76. Примерок од варовник со маса од 1,05 g е целосно растворен во 50,00 mL раствор на HCl со концентрација 0,500 mol/L. Вишокот на киселина е ретитриран со раствор на NaOH со концентрација 0,500 mol/L во присуство на индикатор бромтимол сино, при што за постигнување на завршната точка биле потрошени 23,40 mL. Да се пресмета масениот удел на CaCO₃ (100,09 g/mol) во примерокот.
- 4.77. Примерок од бело вино со волумен 50,00 mL се титрира со стандарден раствор на NaOH со концентрација 0,03776 mol/L, при што за постигнување на завршната точка во присуство на индикатор фенолфталеин се потрошени 21,48 mL од стандардниот раствор. Да се изрази киселоста на виното како маса на винската киселина (H₂C₄H₄O₆, 150,09 g/mol) на 100 mL примерок.
- 4.78. Еден од начините да се определи сулфур е со методата на испарување. Смесата која содржи SO₂ и SO₃ се пропушта низ H₂O₂, при што и двата оксида се претвораат во H₂SO₄ која се титрира со стандарден раствор на база. При анализа на проба со маса од 6,123 mg се потребни 3,01 mL раствор на NaOH со концентрација 0,01576 mol/L за титрирање на создадената H₂SO₄. Да се пресмета масениот удел на сулфур (32,065 g/mol) во примерокот.
- 4.79. Активната компонента во лекот дисулфирам кој се користи за третман на хроничен алкохолизам е тетраетилтиурам дисулфид. Оваа активна компонента има моларна маса 296,55 g/mol и содржи 4 атоми сулфур во една молекула. Сулфурот во примерок од дисулфирам е оксидиран до SO₂, а потоа апсорбиран во H₂O₂, при што се образува H₂SO₄. Киселината е титрирана со 22,13 mL раствор на NaOH со концентрација 0,03736 mol/L. Да се пресмета масениот удел на тетраетилтиурам дисулфид ако за анализа е земена половина таблетка (100 mg).
- 4.80. Некоје истражување објавено во списание за спортска медицина покажало дека L-леуцин-хидрохлорид, [(CH₃)₂CHCH₂CH(NH₃)COOH]⁺Cl⁻ (дипротонска киселина, H₂A, pK_{a1} = 2,36 и pK_{a2} = 9,60, 167,63 g/mol), ја намалува мускулната болка по напорен тренинг и затоа оваа супстанца често се користи како додаток во исхраната на спортистите.

Да се претпостави дека некој аналитичар имал на располагање цврст примерок на нечист L-леуцин-хидрохлорид (*w* > 80 %) и планирал да ја определи чистотата со титрирање на примерокот со стандарден растор на NaOH со концентрација 0,5 mol/L во присуство на визуелен индикатор за сигнализација на завршната точка.

- A. Која точка на титрација (првата или втората) треба да ја земе при изведување на титрацијата? Зошто?
- B. Да се пресмета колкава маса од примерокот треба да земе аналитичарот за определување на чистотата со примена на волуметриска анализа.

- C. Ако 50,00 mL раствор на леуцин-хидрохлорид, со концентрација 0,100 mol/L, се титрира со раствор на натриум хидроксид со концентрација 0,500 mol/L, да се пресмета pH на растворот кога се постигнува првата еквивалентна точка.
- D. Да се пресмета волуменот на титрантот кој треба да се додаде за да се постигне pH на растворот од 3,5.

4.81. За определување на концентрацијата на NaOH се користи H₂C₂O₄. Титрацијата се изведува кога на 25,00 mL NaOH се додава H₂C₂O₄ со концентрација 0,175 mol/L, при што се трошат следниве волумени прочитани директно на биретата:

	Прва титрација	Втора титрација	Трета титрација
Краен волумен на H ₂ C ₂ O ₄ (mL)	23,00	39,05	20,95
Почетен волумен на H ₂ C ₂ O ₄ (mL)	6,85	23,00	5,00

Да се пресмета концентрацијата на NaOH во растворот.

4.82. Раствор на NaOH со волумен од еден литар и концентрација 0,15 mol/L е стандардизиран со раствор на HCl. По стандардизацијата е незаштитен од воздух и апсорбира 11,2 mmol CO₂. Која е неговата моларна концентрација по апсорбирањето на CO₂ ако стандардизацијата е извршена во присуство на индикатор:

- A. фенолфталеин (pH-интервал од 8,3 до 10),
- B. бромокрезол зелено (pH-интервал од 3,8 до 5,4).

4.83. Вински оцет со волумен 25,00 mL е разреден во колба до 250,0 mL. За титрација на 50,00 mL од разредениот раствор се потребни 34,88 mL раствор на NaOH со концентрација 0,096 mol/L. Да се изрази киселоста на винскиот оцет во проценти (*m/V*) на оцетна киселина (60,05 g/mol).

4.84. Раствор на HF ($pK_a = 3,17$) со волумен 30,0 mL и концентрација 0,100 mol/L се титрира со раствор на NaOH со концентрација 0,200 mol/L.

- A. Колкав волумен од растворот на NaOH треба да се додаде за да се постигне еквивалентната точка на титрација?
- B. Колкава ќе биде pH-вредноста на растворот по додавање 5,0 mL раствор на NaOH?

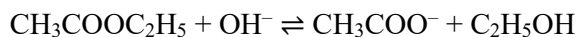
4.85. Некој примерок може да содржи некоја од следните киселини или бази: HCl, NaOH, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HCO₃⁻ или CO₃²⁻.

Компонентите се определени со титрирање на 25,00 mL од примерокот со HCl или NaOH со концентрации 0,1198 mol/L во присуство на фенолфталеин и метил оранж, за да се добијат завршните точки (З.Т.) на титрацијата. За секој од дадените волумени на титрантот да се определи количествената концентрација на присутните видови.

Титрант	V (mL) на титрант за З.Т. со <i>ff.</i>	V (mL) на титрант за З.Т. со <i>то.</i>
HCl	0,00	14,28
NaOH	19,79	9,89
HCl	22,76	22,78
NaOH	39,42	17,48
HCl	5,67	21,13

- 4.86. Примерок од суровина на KOH е пратен во лабораторија со цел да се испита содржината на KOH. За таа цел 4,005 g од примерокот се растворени и разредени во колба од 200 mL. Аликвот од 25 mL од растворот е титриран со раствор на HCl со концентрација 0,4388 mol/L, при што, за да се постигне завршната точка, се потрошени 19,93 mL од титрантот. Да се пресмета уделот на KOH (56,1056 g/mol) во суровината.
- 4.87. Сулфурна киселина е излеана на лабораториска маса. Таа може да се неутрализира ако се измеша со NaHCO₃ кој се додава сè додека не престане да се ослободува CO₂. Ако се излеани 10 mL концентрирана сулфурна киселина ($w = 98\%$, $\rho = 1,84\text{ g/cm}^3$, 98,079 g/mol), колкава е минималната маса на NaHCO₃ (84,007 g/mol) што треба да се додаде за да се неутрализира киселината?
- 4.88. Отпадни води од една фабрика, кои содржат сулфурна киселина, предизвикале помор на риби во реката. Проба земена од реката со волумен од 25 mL е разредена до 100 mL. Од разредениот раствор се земени 50 mL и се титрирани со раствор на NaOH со концентрација од 0,00127 mol/dm³ во присуство на метил оранж како индикатор. Притоа се потрошени 18,28 mL од стандардниот раствор на базата. Да се пресмета масата (во mg) на сулфурна киселина (98,08 g/mol) во еден литар проба.
- 4.89. При определување на натриум хидроксид во некое комерцијално средство за одзатнување одвод се земени 10 mL од средството, ставени во волуметриска колба од 100 mL, а колбата е дополнета до ознаката со дестилирана вода. За анализа се земени 25,00 mL од разредениот раствор. За титрацијата се потрошени 14,05 mL раствор на сулфурна киселина со концентрација од 0,89211 mol/L. Да се определи масата на натриум хидроксид (39,997 g/mol) во целото пакување на средството (1 литар).
- 4.90. Маса од 0,4793 g чист Na₂CO₃ (105,99 g/mol) е третиран со 40,00 mL разредена HClO₄. Растворот се загрева до вриење за да се отстрани CO₂, а потоа вишокот од HClO₄ се ретитрира со 8,70 mL разреден раствор на NaOH. Во друг, независен експеримент е утврдено дека за неутрализација на 27,43 mL HClO₄ се потребни 25,00 mL NaOH. Да се пресмета количествената концентрација на HClO₄ и NaOH.
- 4.91. При определување на концентрацијата на етил ацетат во алкохолен раствор, 10,00 mL од примерокот се разредени до 100,0 mL. Од разредениот раствор 20,00 mL се ставени да се рефлуксираат со 40,00 mL раствор на калиум хидроксид

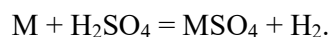
со концентрација 0,04672 mol/L, при што се одвива реакција која може да се опише со следната равенка:



По ладење на растворот, вишокот на OH^- е ретитриран со 3,41 mL раствор на H_2SO_4 со концентрација 0,05042 mol/L. Да се пресмета масата на етил ацетат (88,11 g/mol) во 100 mL органски примерок.

- 4.92. Според индексот на „Merck“, 10 mg гванидин, CH_5N_3 (59,07 g/mol), можат да се внесат на килограм телесна маса при третман на *myasthenia gravis* (мускулно заболување). Азотот од четири таблети, што претставуваат примерок со маса од 7,50 g, е преведен во амонијак со растворање според методата на Келдал, проследено со дестилација во 100,0 mL раствор на HCl со концентрација 0,1750 mol/L. Анализата е комплетирана со титрација на вишокот киселина со 11,37 mL раствор на NaOH со концентрација 0,1080 mol/L. Колку од тие таблети би претставувале соодветна доза за пациенти со А. 220 kg, В. 330 kg, С. 440 kg телесна маса?
- 4.93. Некој примерок од млеко е анализиран за содржина на протеини според методата на Келдал. За таа цел се извагани 2,18 g од примерокот и дестилирани во 100,0 mL раствор на HCl со концентрација 0,0341 mol/L. Вишокот HCl е ретитриран со 17,24 mL раствор на NaOH со концентрација 0,114 mol/L. Се смета дека 1 g N одговара на 6,25 g протеин. Да се пресмета масениот удел на протеини во примерокот.
- 4.94. Таблети на литиум карбонат често се користат во терапија на депресија. За анализа на литиум карбонат во таблети еден хемичар применил стандардна постапка која се состои од следното: пет таблети со маса од 4,7070 g се иситнуваат и се ставаат во колба од 100 mL. Потоа се додаваат 50 mL HCl со концентрација 2,5 mol/L и колбата се дополнува со дестилирана вода. Од добиениот раствор се пипетираат 25,00 mL во ерленмаер, се загреваат и се титрираат со стандарден раствор на NaOH со концентрација 0,1000 mol/L, при што се трошат 22,40 mL NaOH со метил оранж како индикатор. Да се пресмета масениот удел на литиум карбонат во таблетите.
- 4.95. Примерок од 0,8225 g кој содржи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (132,14 g/mol), NH_4NO_3 (80,04 g/mol) и инертен материјал е растворен и разреден во волуметриска колба до 250,0 mL. Аликвот од 50,00 mL е алкализирани и ослободениот амонијак е дестилиран во 30,00 mL раствор на HCl со концентрација 0,08421 mol/L. По комплетирање на реакцијата вишокот HCl е титриран со 10,17 mL раствор на NaOH со концентрација 0,08802 mol/L. Друг аликвот од 25,00 mL е алкализирани и нитратните (NO_3^-) јони се редуцирани до NH_3 со Девардова легура. Овој аликвот потоа е дестилиран во 30,00 mL стандарден раствор на киселина. За ретитрација на вишокот киселина се потрошени 14,16 mL стандарден раствор на база. Да се пресметаат масените удели на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 .

- 4.96. Примерок со маса од 0,4755 g кој содржи $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и инертни материјали е растворен во H_2O и во него е додаден KOH до силно базна средина, при што NH_4^+ се преведува во NH_3 . Ослободениот NH_3 се дестилира во 50,00 mL H_2SO_4 со концентрација 0,05035 mol/L. Вишокот H_2SO_4 е ретитриран со 11,13 mL NaOH со концентрација 0,1214 mol/L. Да се пресмета масениот удел на $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (124,10 g/mol) во примерокот.
- 4.97. Непознат примерок може да содржи NaOH (39,997 g/mol), Na_2CO_3 (105,989 g/mol) и/или NaHCO_3 (84,007 g/mol). Примерок со маса од 4,376 g е растворен и разреден до 500,0 mL. Аликвот од 125,0 mL е титриран во присуство на индикатор фенолфталеин, при што за постигнување на завршната точка се потрошени 46,76 mL од титрантот. Втор аликвот од 50,00 mL е титриран во присуство на индикатор бромокрезол зелено (pH = 4,0 до 5,6), при што за постигнување на завршната точка се потрошени 37,41 mL од титрантот. Ако концентрацијата на монопротонската киселина, која се користи како титрант, е 0,1016 mol/L, кои соединенија се присутни и колкав е нивниот масен удел.
- 4.98. Непознат примерок може да содржи одреден процент NaOH (39,997 g/mol), Na_2CO_3 (105,989 g/mol), NaHCO_3 (84,007 g/mol) и/или NaCl (58,442 g/mol). Примерок со маса од 4,147 g се раствора во 500,0 mL дестилирана вода.
Аликвот од 50 mL се титрира со раствор на HCl со концентрација 0,1247 mol/L, при што за постигнување на завршната точка во присуство на индикаторот фенолфталеин се трошат 34,68 mL HCl. За друг аликвот од 50,00 mL во присуство на индикатор бромокрезол зелено завршната точка се постигнува при потрошени 45,41 mL раствор на HCl. Кои соединенија се присутни и колкав е нивниот удел во пробата?
- 4.99. Непознат примерок може да содржи одреден процент на NaOH (39,997 g/mol), Na_2CO_3 (105,989 g/mol), NaHCO_3 (84,007 g/mol) и/или NaCl (58,442 g/mol). Аликвот од 25,00 mL се титрира со раствор на HCl со концентрација 0,1198 mol/L, при што за постигнување на завршната точка во присуство на индикатор фенолфталеин се трошат 5,67 mL HCl. За друг аликвот од 25,00 mL во присуство на индикатор бромокрезол зелено, еквивалентната точка се постигнува при потрошени 21,13 mL раствор на HCl. Да се определи кои соединенија се присутни и колкава е нивната количествена концентрација.
- 4.100. Примерок од некој метал X со маса од 1,00 g бил додаден во 0,100 L раствор на H_2SO_4 со концентрација 0,500 mol/L. Откако целиот метал изреагирал, за неутрализација на вишокот од киселината биле потребни 0,0334 L раствор на NaOH со концентрација 0,500 mol/L. Да се пресмета моларната маса на металот и да се идентификува елементот. Реакцијата по која реагираат металот и H_2SO_4 може да се запише со равенката:



4.101. Примерок од хидрат на оксална киселина ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) со маса од 1,33 g се става во колба од 250 mL и се дополнува со вода до ознаката. За титрација на 25 mL од овој раствор се трошат 21,1 mL раствор на NaOH со концентрација 0,100 mol/L. Колку мола кристална вода се присутни во примерокот? $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{O}) = 16$.

4.102. При растворање на 0,1432 g примерок што содржи фосфор во смеса со HNO_3 и H_2SO_4 се формираат CO_2 , H_2O и H_3PO_4 . По додавање на амониум молибдат се образува талог од $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (1876,34 g/mol). Овој талог е филтриран, промиен и растворен во 50,00 mL раствор на NaOH со концентрација 0,2000 mol/L:



По загревање на растворот, за да се отстрани NH_3 , вишокот на NaOH е титриран со 14,71 mL раствор на HCl со концентрација 0,1741 mol/L во присуство на фенолфталеин како индикатор, до постигнување на завршната точка. Да се пресмета масениот удел на фосфор (30,974 g/mol) во примерокот.

4.103. Примерок со маса од 10,231 g од средство за чистење прозорци што содржи амонијак е разреден со 39,466 g вода. Потоа, 4,373 g од растворот се титрирани со HCl со концентрација од 0,1063 mol/L, при што за постигнување на завршната точка во присуство на индикатор бромокрезол зелено, се потрошени 14,22 mL од растворот од HCl. Да се пресмета масениот удел на амонијак (17,031 g/mol) во сретството за чистење.

4.104. Еден метод за определување на аспирин (емпирирска формула: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) е со хидролиза во присуство на NaOH и ретитрација на вишокот NaOH. Реакцијата на аспирин со NaOH е дадена со равенката:



Примерок од аспирин со маса од 1,427 g е провриен со 50,00 mL раствор на NaOH со концентрација 0,500 mol/L. Откако растворот е изладен, вишокот од NaOH е ретитриран со 31,92 mL стандарден раствор на HCl со концентрација 0,289 mol/L. Да се определи чистотата на аспирилот (180,16 g/mol). Кој индикатор може да се користи за титрација и зошто?

4.105. Раствор на оцетна киселина има $\text{pH} = 2,68$. Да се пресмета волуменот на раствор на KOH со концентрација 0,0975 mol/L, кој е потребен за да се постигне еквивалентната точка при титрација на 25,0 mL од растворот на оцетната киселина. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

4.106. Некој студент титрирал непозната слаба киселина HA во присуство на фенолфталеин, при што за постигнување на завршната точка потрошил 25,0 mL раствор на NaOH со концентрација 0,100 mol/L. Кога студентот додал HCl со волумен од 13,0 mL и концентрација од 0,100 mol/L, добил раствор со $\text{pH} = 4,70$. Колкава е $\text{p}K_a$ на непознатата киселина?

4.107. Чиста киселина $H_2X(s)$ со маса од 0,415 g е додадена во точно 100 mL раствор на NaOH со концентрација 0,105 mol/L. За ретитрација на вишокот од NaOH се потрошени 25,21 mL раствор на HCl со концентрација 0,197 mol/L. Да се пресмета моларната маса на киселината H_2X .

4.108. Процесот на добивање вештачки ѓубрива опфаќа растворање фосфатни карпи во смеса од сулфурна и фосфорна киселина. За анализа на една ваква смеса е земен примерок од 20 mL и е разреден со дестилирана вода до 50 mL. За титрацијата се земени 20 mL проба и завршната точка е постигната по додавање 28,61 mL раствор на NaOH со концентрација 0,8040 mol/L во присуство на индикатор метил оранж.

При титрација на еднаков волумен од киселиот раствор во присуство на индикатор фенолфталеин се трошат 32,34 mL раствор од NaOH. Да се пресметаат концентрациите на H_3PO_4 и H_2SO_4 .

4.109. Во магацинот на Институтот за хемија е најдена отворена вреќа на која пишува дека има NaOH. Првичната анализа за присуство на влага укажала дека во пробата има 18,90 % вода. За испитување на чистотата е земена проба со маса од 1,4628 g. Потоа пробата е растворена во волуметриска колба со волумен од 100 mL. За титрацијата се земени 25 mL и како титрант е користен стандарден раствор на HCl со концентрација 0,1053 mol/L. Во присуство на индикатор фенолфталеин се потрошени 48,65 mL од киселината, додека во присуство на метилоранж се трошат 61,85 mL. Дали во пробата има присутни $NaHCO_3$ и/или Na_2CO_3 ?

Да се определат масените удели на присутните компоненти во пробата.
 $M(NaOH) = 39,997 \text{ g/mol}$; $M(Na_2CO_3) = 105,989 \text{ g/mol}$; $M(NaHCO_3) = 84,007 \text{ g/mol}$

4.110. Концентриран раствор на NaOH ослободува NH_3 (од амониумова сол) кој се дестилира и апсорбира во раствор на киселина со позната концентрација. Вишокот киселина се ретитрира со стандарден раствор на NaOH. Да се пресмета масениот удел на NH_3 (17,031 g/mol) во пробата од нечиста амониумова сол ако се познати следните податоци:

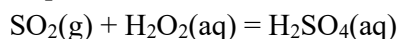
$$m(\text{проба}) = 1,1000 \text{ g}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,4000 \text{ mol/L}; V(\text{HCl}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,4100 \text{ mol/L}; V(\text{NaOH}) = 17,10 \text{ mL}$$

4.111. Примерок од алкален нитрат со маса од 0,3000 g е анализиран за содржина на NO_3^- на тој начин што базната сол во присуство на Девардова легура е редуцирана до амонијак кој е дестилиран и собран во волуметриска колба во која се наоѓаат 50,00 mL раствор на HCl со концентрација 0,1000 mol/L. За ретитрација на вишокот киселина се потрошени 14,72 mL раствор на NaOH со концентрација 0,1000 mol/L. Да се пресмета масениот удел на нитратите (62,00 g/mol).

4.112. Антрацитот е тип јаглен со најголема енергетска вредност. Тој е со највисока цена на чинење, но и економски најисплатлив доколку е достапен и се наоѓа во површинските копови на рудниците за јаглен. Содржината на сулфур кај антрацитот е најниска и како резултат на тоа загадувањето на атмосферата со сулфурни оксиди е сведено на минимум. За анализа на содржината на сулфур во некој антрацит, спалена е проба со маса од 6,1813 g и образуваниот SO₂ е собран во раствор на водород пероксид:

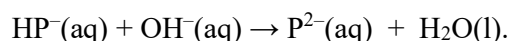


Потоа во овој раствор се додадени 20,00 mL стандарден раствор од NaOH со концентрација 0,01029 mol/L, а вишокот база е титриран со раствор на HCl со концентрација 0,01035 mol/L. За титрацијата биле потрошени 10,25 mL од стандардниот раствор на киселината. Да се определи масениот удел на сулфур (32,066 g/mol) во антрацитот и да се изрази во ppm.

4.113. Неколку капки од различни индикатори биле додадени во неколку кивети во кои се наоѓаа по 1 mL од некоја слаба киселина HA со концентрација 1 mol/L. Резултатите се сумирани во табелата дадена подолу. Колкава е приближната pH-вредност на растворот на киселината? Да се пресмета колкава е приближно K_a-вредноста на слабата HA киселина.

Индикатор	Боја на HIn	Боја на In ⁻	pK _a на HIn	Боја на HA со индикатор
Бромфенол сино	жолта	сина	4,0	сина
Бромкрезол виолетово	жолта	виолетова	6,0	жолта
Бромкрезол зелено	жолта	сина	4,8	зелена
Ализарин	жолта	црвена	6,5	жолта

4.114. Калиум хидроген фталат (КНР, 204,22 g/mol) може да се добие со висока чистота и да се користи за определување на концентрацијата на раствори од силни бази според реакцијата дадена со равенката:



- A. Ако во некој експеримент е потребно да се изведе титрација на околу 0,5 g од КНР растворени до 100 mL, тогаш кој индикатор би бил најсоодветен за титрација? pK_a за HP⁻ е 5,51.
- B. Некој индикатор HIn има pK_a-вредност од 3,00 и промената на бојата станува видлива кога 7,00 % од индикаторот ќе се претворат во In⁻. При која pH-вредност, промената на неговата боја ќе биде видлива?

4.115. Кога некоја дипротонска киселина H₂A со концентрација 0,100 mol/L се титрира со стандарден раствор на NaOH со концентрација 0,100 mol/L, двата протони последователно се титрираат.

- A. Ако првата еквивалентна точка се постигнува со додавање на 100,0 mL раствор на NaOH, при кој волумен на NaOH ќе се постигне втората еквивалентна точка?

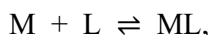
- В. За наведените волумени на растворот на NaOH, кои јонски видови постојат при целосна реакција на хидроксидните јони:
- I. 0 mL NaOH?
 - II. Помеѓу 0 и 100 mL NaOH?
 - III. 100 mL NaOH?
 - IV. Помеѓу 100 и 200 mL NaOH?
 - V. 200 mL NaOH?
 - VI. Над 200 mL NaOH?
- С. Ако по додавање на 50,0 mL NaOH pH е 4,0, а по додавање на 150,0 mL NaOH pH е 8,0, да се определат K_{a1} и K_{a2} на дипротонската киселина и да се скицира кривата на титрација.
- Д. Ако на располагање се следните индикатори, кој(и) од нив може да се примени за определување на секоја од завршните точки кои можат да се користат при титрацијата? Зошто?

Индикатор	K_a
Метакрезол виолетово	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Тимол сино	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Метил оранж	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Бромифенол сино	$7,9 \cdot 10^{-5}$
Бромокрезол зелено	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Метил црвено	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Хлорофенол црвено	$5,6 \cdot 10^{-7}$
Бромокрезол виолетово	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Бромотимол сино	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Крезол црвено	$3,5 \cdot 10^{-9}$
Фенолфталеин	$3,0 \cdot 10^{-10}$

5. КОМПЛЕКСИ И КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

5.1. Константи на стабилноста на комплексите

Ако на рамнотежна реакција на градење комплекси се примени законот за дејство на масите,



термодинамичката константа на стабилност е:

$$K^\circ(ML) = \frac{a(ML)}{a(M) \cdot a(L)}.$$

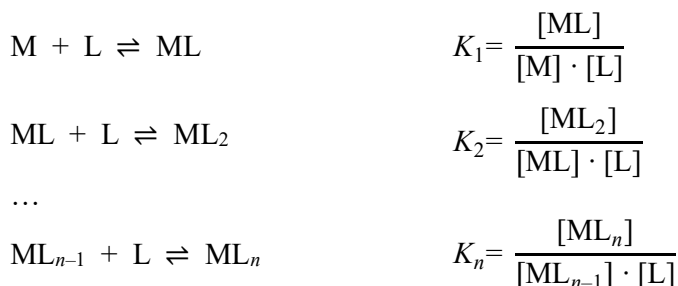
Ако активитетите се заменат со концентрациите, се добива концентрациската константа на стабилност (во литературата се користи и ознаката K_f):

$$K(ML) = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}.$$

Ако се знае дека $a(ML) = \gamma(ML) \cdot c(ML)$, $a(M) = \gamma(M) \cdot c(M)$ и $a(L) = \gamma(L) \cdot c(L)$, врската помеѓу нив е:

$$K(ML) = K^\circ(ML) \frac{\gamma(M) \cdot \gamma(L)}{\gamma(ML)}.$$

$K(ML)$ зависи од јонската сила и квантитативно ја изразува стабилноста на комплексот. Колку нејзината вредност е поголема толку комплексот е постабилен. Ако за еден метален јон се врзуваат повеќе лиганди, тогаш нивното врзување се одвива во повеќе степени, т.е. сукцесивно:



K_1, K_2, \dots, K_n се поединечни, или сукцесивни, или консекутивни константи. По правило $K_1 > K_2 > \dots > K_n$, иако постојат одредени исклучоци. Вкупната (кумулативна) константа на стабилност е:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n},$$

при што:

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1 \cdot K_2; \dots \quad \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

5.1.1. Концентрации на металниот јон и поединечните комплекси во зависност од концентрацијата на лигандот

Кога металниот јон M гради сукцесивни комплекси со лигандот L ,



составот на растворот може да биде многу сложен и во него истовремено да се наоѓаат слободни метални јони M , како и повеќе комплексни форми: ML , ML_2 , ..., ML_n . Нивната рамнотежна концентрација, како и уделот на секоја поединечна форма во растворот, може да се пресмета само ако е позната концентрацијата на слободниот лиганд.

Вкупната концентрација на металниот јон $c(M)$ може да се претстави со равенката за баланс на маса:

$$c(M) = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad \rightarrow \quad [ML] = \beta_1 \cdot [M] \cdot [L]$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad \rightarrow \quad [ML_2] = \beta_2 \cdot [M] \cdot [L]^2$$

.....

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad \rightarrow \quad [ML_n] = \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n$$

$$c(M) = [M] + \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] + \beta_2 \cdot [M] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n$$

$$c(M) = [M] (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n)$$

Концентрацијата на секоја одделна форма ($[M]$, $[ML]$, $[ML_2]$, ..., $[ML_n]$) може да се претстави како дел (α) од вкупната концентрација.

$$\alpha(M) = \frac{[M]}{c(M)} \quad \rightarrow \quad [M] = \alpha(M) \cdot c(M)$$

$$\alpha(ML) = \frac{[ML]}{c(M)} \quad \rightarrow \quad [ML] = \alpha(ML) \cdot c(M)$$

...

$$\alpha(ML_n) = \frac{[ML_n]}{c(M)} \quad \rightarrow \quad [ML_n] = \alpha(ML_n) \cdot c(M)$$

$$\rightarrow \quad \alpha(M) + \alpha(ML) + \dots + \alpha(ML_n) = 1$$

$$\alpha(M) = \frac{[M]}{[M] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n)}, \quad \text{т.е.}$$

$$\alpha(\text{M}) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{L}]^n}$$

$$\alpha(\text{ML}) = \frac{\beta_1 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{L}]}{[\text{M}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{L}]^n)}$$

$$\alpha(\text{ML}) = \frac{\beta_1 \cdot [\text{L}]}{1 + \beta_1 \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{L}]^n}$$

...

$$\alpha(\text{ML}_n) = \frac{\beta_n \cdot [\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{M}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{L}]^n)}$$

$$\alpha(\text{ML}_n) = \frac{\beta_n \cdot [\text{L}]^n}{1 + \beta_1 \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{L}]^n}$$

Уделот на секој комплекс во растворот зависи од рамнотежната концентрација на лигандот [L], а не зависи од концентрацијата на металниот јон [M].

Пример 5.1:

Да се пресметаат уделите и рамнотежните концентрации на Cu^{2+} и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ во амонијачен раствор чијашто вкупна концентрација на бакар изнесува $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, додека рамнотежната концентрација на амонијак е $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$\beta_1 = 10^{4,1}, \quad \beta_2 = 10^{7,6}, \quad \beta_3 = 10^{10,5}, \quad \beta_4 = 10^{12,6}$$

Решение:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Cu})_{\text{вкупно}}$$

$$[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\alpha(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 \cdot [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4} = 1,1235 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Cu})_{\text{вкупно}} = 1,1235 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 4,4942 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}] = \alpha([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}) \cdot c(\text{Cu})_{\text{вкупно}}$$

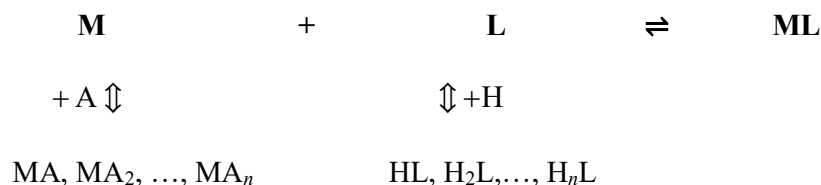
$$[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\alpha([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}) = \frac{\beta_1 \cdot [\text{NH}_3]}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 \cdot [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4} = 1,4145 \cdot 10^{-1}$$

$$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}] = \alpha([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}) \cdot c(\text{Cu})_{\text{вкупно}} = 1,4145 \cdot 10^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 5,6578 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

5.1.2. Влијание на споредни реакции врз рамнотежата на градење комплекси

Во аналитичката пракса ретки се случаите кога металот М и лигандот L реагираат исклучиво помеѓу себе градејќи соодветни комплекси. Најчесто во растворот се наоѓаат и други супстанции кои можат да реагираат со М и L, при што, освен главната реакција на градење комплекс/комплекси, може истовремено да се одвиваат и други споредни реакции. Тие супстанции по својата природа можат да бидат различни и во зависност од нивната природа да реагираат со металот или со лигандот. Рамнотежите во растворот кои настануваат при овие услови можат да се сумираат на следниот начин:



Општата константа на стабилност не може да биде квантитативна карактеристика, па затоа е воведена **условна константа на стабилност**, која ги сумира ефектите на комплексирање на основниот и споредните процеси:

$$K'(M'L') = \frac{[ML]}{[M'] \cdot [L']}$$

каде што $[M']$ е вкупна концентрација на металниот јон во сите негови форми во растворот, освен оној дел кој во главната реакција реагирал со L, градејќи ML, а $[L']$ е вкупна концентрација на лигандот во сите негови форми во растворот, освен оној дел кој во главната реакција реагирал со M, градејќи ML. $K'(M'L')$ зависи од температурата, јонската сила на растворот и природата на учесниците.

Во одредени случаи и металот и лигандот учествуваат во споредни реакции и тогаш константата се означува со $K'(M'L')$, но може да учествува само металот $K'(M'L')$ или само лигандот $K'(ML')$.

За полесно пресметување на условната константа се применуваат т.н. коефициенти на споредни реакции:

$$\alpha(M) = \frac{[M]}{[M']} \quad \text{и} \quad \alpha(L) = \frac{[L]}{[L']},$$

каде што $\alpha(M)$ е дел од вкупната концентрација на металниот јон кој не реагирал со L, а $\alpha(L)$ е дел од вкупната концентрација на лигандот кој не реагирал со M.

$$K'(M'L') = \frac{[ML]}{[M'] \cdot [L']} = \frac{[ML]}{\frac{[M]}{\alpha(M)} \cdot \frac{[L]}{\alpha(L)}} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \cdot \alpha(M) \cdot \alpha(L)$$

$$K'(M'L') = K(ML) \cdot \alpha(M) \cdot \alpha(L)$$

Вредностите на $\alpha(M)$ и $\alpha(L) < 1$, бидејќи споредните реакции се конкурентни на главната, па затоа $K'(ML') < K(ML)$. Ако нема споредни реакции, $\alpha(M)$ и $\alpha(L) = 1$ и $K'(ML') = K(ML)$.

Пример 5.2:

Да се пресметаат условната константа на стабилност на кобалт и EDTA во амонијачен пуферски раствор со $pH = 10$ и концентрацијата на слободен амонијак $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. $K(\text{CoY}^{2-}) = 2,03 \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.

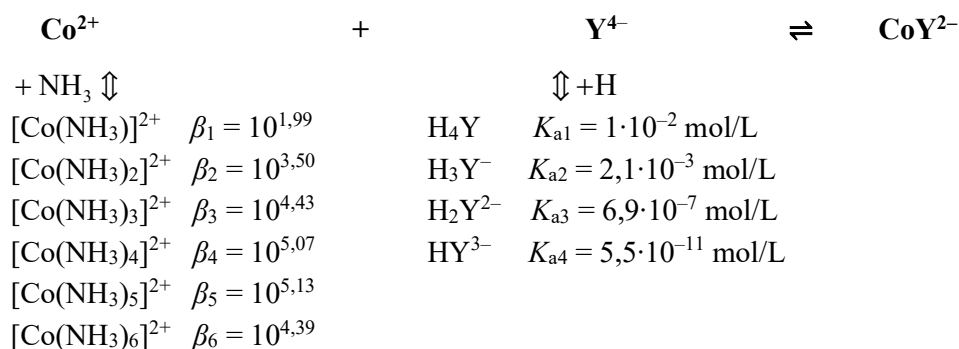
Решение:

$$K(\text{CoY}^{2-}) = 2,03 \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

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

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

И металот и лигандот учествуваат во споредни реакции:



$$\alpha(\text{Co}^{2+}) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 \cdot [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4 + \beta_5 \cdot [\text{NH}_3]^5 + \beta_6 \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = \frac{\alpha(\text{Co}^{2+}) = 0,4307}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}$$

$$[\text{H}^+]^4 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = 0,355$$

$$K'_{ML'} = 2,03 \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot 0,4307 \cdot 0,355 = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

Пример 5.3:

Да се пресмета pM -вредноста на раствор кој содржи EDTA и NiCl_2 со аналитички концентрации од $0,01 \text{ mol/L}$.

Решение:

Реакцијата на EDTA и NiCl_2 може да се прикаже со равенката:



Бидејќи во растворот има еднакви концентрации и на металот и на лигандот кои реагираат во стехиометриски однос 1 : 1, концентрацијата на метални јони во растворот зависи единствено од дисоцијацијата на комплексот. Затоа:

$$K(\text{NiY}^{2-}) = \frac{c(\text{NiY}^{2-})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-})}$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) = c(\text{Y}^{4-})$$

$$K(\text{NiY}^{2-}) = \frac{c(\text{NiY}^{2-})}{c^2(\text{Ni}^{2+})} \rightarrow c(\text{Ni}^{2+}) = \sqrt{\frac{c(\text{NiY}^{2-})}{K(\text{NiY}^{2-})}} = \sqrt{\frac{0,01 \text{ mol/L}}{4,2 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}\text{L}}} = 4,88 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$p(\text{Ni}^{2+}) = -\log c(\text{Ni}^{2+}) = -\log(4,88 \cdot 10^{-11}) = 10,31$$

Вредноста за концентрацијата е мала (а за рМ голема) бидејќи комплексот е стабилен и неговата дисоцијација е многу мала.

Пример 5.4:

Да се пресмета концентрацијата на бакарните јони во раствор кој се добива со мешање на 100 mL раствор од Cu^{2+} со концентрација 0,01 mol/L и 110 mL раствор на EDTA со концентрација 0,01 mol/L. Се претпоставува дека нема споредни реакции.

Решение:

$$\begin{array}{lll} V(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ mL} & c(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L} & \\ V(\text{EDTA}) = 110 \text{ mL} & c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L} & c(\text{Cu}^{2+})_{\text{по мешање}} = ? \end{array}$$

Реакцијата на EDTA и Cu^{2+} може да се прикаже со равенката:



Константата на формирање на комплексот е дадена со изразот:

$$K(\text{CuY}^{2-}) = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Според равенката на реакција: $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{EDTA})$.

Почетните количества на двата реактанти се:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,001 \text{ mol}$$

$$n(\text{EDTA}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,11 \text{ L} = 0,0011 \text{ mol}$$

При образување на комплексот стехиометрискиот однос е 1 : 1, па според тоа произлегува дека $n(\text{EDTA})$ е во вишок.

$$n(\text{EDTA})_{\text{вишок}} = n(\text{EDTA})_{\text{вк}} - n(\text{Cu}^{2+}) = 0,0001 \text{ mol}$$

$$n(\text{CuY}^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+}) = 0,001 \text{ mol}$$

$$[\text{CuY}^{2-}] = n(\text{CuY}^{2-})/V_{\text{вкупно}} = 0,001 \text{ mol}/0,21 \text{ L} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{Y}^{4-}) = n(\text{Y}^{4-})_{\text{CuY}^{2-}} + n(\text{EDTA})_{\text{вишок}}$$

$n(\text{Y}^{4-})_{\text{CuY}^{2-}}$ е многу помало во однос на $n(\text{EDTA})_{\text{вишок}}$ и може да се занемари.

$$[\text{Y}^{4-}] = c(\text{EDTA})_{\text{вишок}} = n(\text{EDTA})_{\text{вишок}}/V_{\text{вкупно}} = 0,0001 \text{ mol}/0,21 \text{ L} = 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K(\text{CuY}^{2-}) = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{K(\text{CuY}^{2-}) \cdot [\text{Y}^{4-}]} = 1,58 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$$

Пример 5.5:

Да се пресмета $p\text{Co}$ -вредноста на раствор кој се добива со мешање на 50,00 mL раствор на CoCl_2 со концентрација 0,0250 mol/L и 60,00 mL раствор на EDTA со концентрација 0,0200 mol/L, пуфериран на $\text{pH} = 10$.

Решение:

$$\begin{aligned} V(\text{CoCl}_2) &= 50,00 \text{ mL} & c(\text{CoCl}_2) &= 0,0250 \text{ mol/L} \\ V(\text{EDTA}) &= 60,00 \text{ mL} & c(\text{EDTA}) &= 0,0200 \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= 10 & [\text{H}^+] &= 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \\ p\text{Co} &= ? \end{aligned}$$

Со оглед на тоа дека станува збор за мешање, прво се пресметуваат почетните количества на реактантите.

$$n(\text{Co}^{2+}) = c(\text{CoCl}_2) \cdot V(\text{CoCl}_2) = 0,0250 \text{ mol/L} \cdot 0,05000 \text{ L} = 0,00125 \text{ mol}$$

$$n(\text{EDTA}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 0,0200 \text{ mol/L} \cdot 0,06000 \text{ L} = 0,00120 \text{ mol}$$

Бидејќи реактантите реагираат во стехиометриски однос 1 : 1, следува дека $n(\text{Co}^{2+})$ е во вишок со 0,00005 mol. Според тоа, концентрацијата на Co^{2+} во растворот потекнува од вишокот на Co^{2+} , како и од дисоцијацијата на комплексот.

$$n(\text{Co}^{2+})_{\text{вкупно}} = n(\text{Co}^{2+})_{\text{вишок}} + n(\text{Co}^{2+})_{\text{CoY}^{2-}}$$

Бидејќи стабилноста на комплексот е голема, количеството на Co^{2+} кое потекнува од неговата дисоцијација, $n(\text{Co}^{2+})_{\text{CoY}^{2-}}$, е мало и може да се занемари. Според тоа:

$$c(\text{Co}^{2+}) = n(\text{Co}^{2+})_{\text{вишок}}/V_{\text{вкупно}} = 0,00005 \text{ mol}/0,11 \text{ L} = 4,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$p\text{Co} = 3,34$$

Бидејќи се бара концентрацијата на металните јони, тука не е важно дека лигандот учествува во споредни реакции ($\text{pH} = 10$).

Пример 5.6:

Еден раствор со волумен од 100,0 mL на почетокот содржи 5 mmol Ni^{2+} и 15 mmol EDTA. Растворот е пуфериран на $\text{pH} = 7$. Ако се смета дека металните јони не стапуваат во споредни реакции при овие услови, да се определи концентрацијата на Ni^{2+} по воспоставувањето на рамнотежата.

Решение:

$$V(p-p) = 100,0 \text{ mL}$$

$$n(\text{Ni}^{2+}) = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{pH} = 7$$

$$n(\text{EDTA}) = 15 \text{ mmol}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ni}^{2+})_{\text{по мешање}} = ?$$

Реакцијата на EDTA и Ni^{2+} може да се прикаже со следната равенка:



Константата на формирање на комплексот е дадена со изразот:

$$K(\text{NiY}^{2-}) = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Според равенката $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-})$, па затоа EDTA е во вишок, а количеството на образуваниот комплекс NiY^{2-} е еднакво на количеството на Ni^{2+} :

$$n(\text{NiY}^{2-}) = n(\text{Ni}^{2+}) = 0,005 \text{ mol}$$

Неговата рамнотежна концентрација може да се пресмета како:

$$[\text{NiY}^{2-}] = n(\text{NiY}^{2-})/V_{\text{вкупно}} = 0,005 \text{ mol}/0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol/L}$$

За количеството и концентрацијата на EDTA во вишок се добива:

$$n(\text{Y}^{4-})_{\text{вишок}} = n(\text{Y}^{4-})_{\text{вкупно}} - n(\text{Ni}^{2+}) = 0,015 \text{ mol} - 0,005 \text{ mol} = 0,01 \text{ mol}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = c(\text{Y}^{4-})_{\text{вишок}}/V_{\text{вкупно}} = 0,01 \text{ mol}/0,1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Количеството на EDTA потекнува од вишокот на EDTA и од дисоцијацијата на комплексот. Но делот што потекнува од дисоцијацијата е мал и може да се занемари, и затоа:

$$K(\text{NiY}^{2-}) = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Тоа дека растворот е пуфериран на $\text{pH} = 7$ значи дека лигандот стапува во споредни реакции, што значи дека треба да се најде делот $\alpha(\text{Y}^{4-})$ од вкупната концентрација.

$$K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}, K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}, K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$$

Сега задачата може да се реши на два начина:

Начин:

Да се најде условната константа на стабилност:

$$K'(\text{ML}') = 4,2 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot 4,8 \cdot 10^{-4} = 2,016 \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

и потоа да се примени изразот:

$$K'(\text{NiY}^{2-}) = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{K'(\text{NiY}^{2-}) \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,05 \text{ mol/L}}{2,016 \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1}\text{L} \cdot 0,1 \text{ mol/L}} = 2,48 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$$

II начин:

Да се земе дека $c(\text{Y}^{4-})_{\text{вишок}} = \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot c(\text{EDTA})_{\text{вишок}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

$$K(\text{NiY}^{2-}) = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{K(\text{NiY}^{2-}) \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,05 \text{ mol/L}}{4,2 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}\text{L} \cdot 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 2,48 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$$

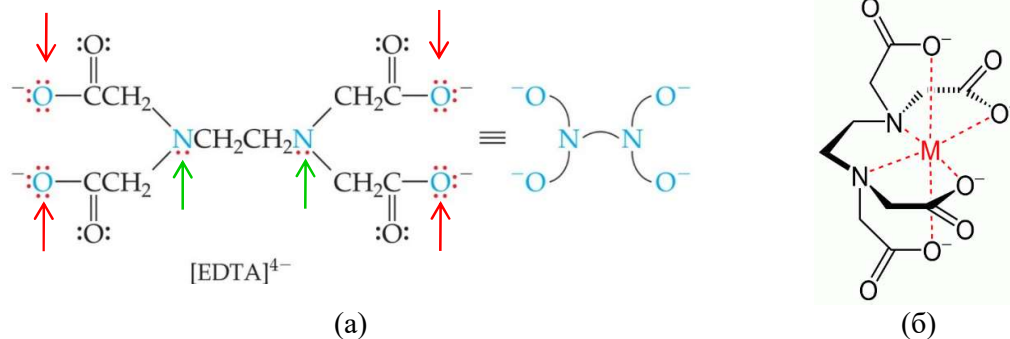
5.2. Комплексометрички титрации

Комплексометричките титрации се базирани на реакции на комплексирање кои се темелат на образување комплекс метал-лиганд. Анализаторот обично е некој метален јон(и), а како титранти се користат лиганди кои можат да бидат унидентатни или полидентатни.

Ако се користат унидентатни лиганди, обично се добиваат комплекси со мала стабилност и како резултат на тоа има нејасна завршна точка. Тие, при реакција со металните јони, не реагираат во еден степен, туку вклучуваат повеќе интермедијарни хемиски видови.

Ако се користат полидентатни лиганди (особено со 4 или 6 донорни групи), се добиваат комплекси со поголема стабилност, затоа што реакцијата помеѓу металните катјони и лигандите е покомплетна и обично стапуваат само во една директна реакција, во стехиометриски однос 1 : 1 со остра завршна точка.

Најчесто како титрант се користи етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA) и тоа нејзината динатриумова сол, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ која има 6 сврзувачки места (4 карбоксилни групи и 2 amino групи (слика 2 а) и со сите метални јони гради хелати во стехиометриски однос 1 : 1 (слика 2 б).



Слика 2. (а) Структурна формула на етилендиаминтетраоцетат (EDTA) со сврзувачките позиции. (б) Комплекс на EDTA со метал M.

Пример 5.7:

Да се скицира кривата на титрација која се добива кога 50 mL раствор на Ca^{2+} со концентрација 0,005 mol/L се титрираат со раствор на EDTA со концентрација 0,010 mol/L при pH-вредност 10. Притоа е познато дека $K(\text{CaY}^{2-}) = 5 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, а $\alpha(\text{Y}^{4-})$ при pH = 10 е 0,355.

Решение:

Со оглед на тоа дека титрацијата се изведува при pH = 10, лигандот учествува во споредни реакции, па затоа при пресметките треба да се користи условната константа на стабилност.

$$K'(\text{CaY}^{2-}) = K(\text{CaY}^{2-}) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) = 5 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot 0,355 = 1,775 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

Бидејќи металот и лигандот реагираат во стехиометриски однос 1 : 1, $V(\text{EDTA})$ кој е потребен за да се постигне еквивалентната точка е 25 mL.

На почетокот: $V(\text{EDTA}) = 0 \text{ mL}$, во растворот има присутни само Ca^{2+} кои потекнуваат од почетната, аналитичка концентрација на Ca^{2+} :

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,005 \text{ mol/L} \rightarrow \text{pCa} = -\log(0,005) = 2,3$$

Пред еквивалентната точка: Нека $V(\text{EDTA}) = 20 \text{ mL}$, во растворот има вишок Ca^{2+} .

$$n(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) = 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,00025 \text{ mol}$$

$$n(\text{EDTA}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0002 \text{ mol}$$

Според тоа, количеството (и концентрацијата) на Ca^{2+} зависи од вишокот на Ca^{2+} , како и од дисоцијацијата на комплексот CaY^{2-} .

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+})_{\text{вишок}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaY}^{2-}}$$

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaY}^{2-}}$ е концентрација на Ca^{2+} што потекнува од дисоцијацијата на комплексот. Нејзината вредност е многу мала и може да се занемари.

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) - c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V_1 + V_2}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,00025 \text{ mol} - 0,0002 \text{ mol}}{0,07 \text{ L}} = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = 3,15$$

Во еквивалентната точка: $V(\text{EDTA}) = 25 \text{ mL}$, во растворот има само CaY^{2-} , а $[\text{Ca}^{2+}]$ потекнува од неговата дисоцијација.

$$K'(\text{CaY}^{2-}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}']}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}'] \rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K'(\text{CaY}^{2-})}}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L}}{0,075 \text{ L}} = 0,00333 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,00333 \text{ mol/L}}{1,75 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L}}} = 4,36 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = 6,36$$

По еквивалентната точка: Нека $V(\text{EDTA}) = 26 \text{ mL}$. $c(\text{Ca}^{2+})$ се пресметува од изразот за K' :

$$K'(\text{CaY}^{2-}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot c(\text{Y}')_{\text{вишок}}}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{0,05 \text{ L} \cdot 0,005 \text{ mol/L}}{0,076 \text{ L}} = 0,003289 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Y}') = c(\text{EDTA})_{\text{вишок}} + [\text{Y}]_{\text{CaY}^{2-}}$$

$[\text{Y}]_{\text{CaY}^{2-}} \rightarrow$ концентрација на Y^{4-} што потекнува од дисоцијацијата на комплексот е многу мала и може да се занемари.

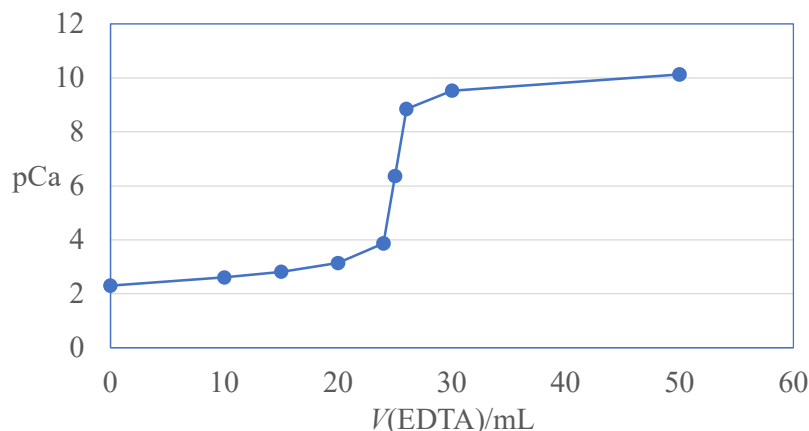
$$c(\text{Y}') = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) - c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+})}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{Y}'] = \frac{0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,026 \text{ L} - 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L}}{0,076 \text{ mol/L}} = 1,316 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K'(\text{CaY}^{2-}) \cdot c(\text{Y}')_{\text{вишок}}} = \frac{3,289 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{1,75 \cdot 10^{10} \text{ mol/L} \cdot 1,316 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1,43 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = 8,85$$

Кривата на титрација графички може да се прикаже на следниот начин:



Пример 5.8:

Концентрацијата на раствор на EDTA е одредена со помош на стандарден раствор на Ca^{2+} приготвен од CaCO_3 (100,09 g/mol). За таа цел, примерок од CaCO_3 со маса од 0,4071 g е префрлен во волуметриска колба од 500,0 mL, растворен во мало количество HCl со концентрација 6 mol/L и разреден до ознаката. 50,00 mL од овој раствор се префрлени во ерленмаер од 250 mL и вредноста на pH е нагодена со додавање 5 mL амонијачен пуфер (што содржи мало количество MgY^{2-}) на pH = 10. По додавање на индикатор калмагит, смесата се титрира со стандарден раствор на EDTA, при што, за да се постигне завршната точка, се трошат 42,63 mL од растворот. Да се пресмета моларната концентрација на титрантот.

Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{CaCO}_3) &= 0,4071 \text{ g} \\ V(\text{вкупно}) &= 500,0 \text{ mL} \\ V_1 &= 50,00 \text{ mL} \end{aligned} \qquad \begin{aligned} V(\text{EDTA}) &= 42,63 \text{ mL} \\ c(\text{EDTA}) &= ? \end{aligned}$$

Од податоците за примарниот стандард се пресметува колкава е неговата концентрација.

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3) \cdot V(\text{Ca}^{2+})} = \frac{0,4071 \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol} \cdot 0,5000 \text{ L}} = 8,135 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Понатаму, примарниот стандард на CaCO_3 е искористен за определување на концентрацијата на растворот на EDTA. Тие реагираат во стехиометриски однос 1 : 1, па според тоа:

$$\begin{aligned} n(\text{Ca}^{2+}) &= n(\text{EDTA}) \\ c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) &= c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) \\ c(\text{EDTA}) &= \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+})}{V(\text{EDTA})} = \frac{8,135 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 50,00 \text{ mL}}{42,63 \text{ mL}} = 9,541 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Пример 5.9:

За определување на содржината на калциум во јаболко се земени 100 g проба. На пробата е извршена екстракција на калциумот и бистриот раствор е собран во волуметриска колба од 100 mL. За титрација на 10,00 mL од така подготвениот раствор се потрошени 14,35 mL стандарден раствор на EDTA со концентрација 0,00116 mol/L. Да се пресмета масата на Ca (40,078 g/mol) како mg калциум на 100 g јаболка.

Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{проба}) &= 100 \text{ g} \\ V(\text{вкупно}) &= 100 \text{ mL} \\ V_1 &= 10 \text{ mL} \\ m(\text{Ca}) &= ? \end{aligned} \qquad \begin{aligned} V(\text{EDTA}) &= 14,35 \text{ mL} \\ c(\text{EDTA}) &= 0,00116 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Ca})$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,00116 \text{ mol/L} \cdot 14,35 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 40,078 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,6671 \text{ mg во } 10 \text{ mL}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 6,671 \text{ mg во } 100 \text{ mL}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 6,671 \text{ mg/100 g}$$

Пример 5.10:

Намалено ниво на магнезиум во урина може да биде индикација за недоволен внес на овој минерал со храната, или пак на загуби кои настануваат во гастроинтестиналниот систем. Дисбалансот на магнезиум може да влијае и на формирање камен во бубрег како резултат на тоа што намаленото ниво на Mg придонесува за полесна кристализација на калциум оксалат и калциум фосфат.

За следење на состојбата со нивото на Ca (40,078 g/mol) и Mg (24,305 g/mol) е потребно да се собира урина во текот на 24 h. Собраната урина се пуферира на pH = 10 и се разредува до 2,000 L. За титрација на 20,00 mL вака подготвената проба се потрошени 27,66 mL стандарден раствор на EDTA со концентрација 0,005214 mol/L. Од други 20,00 mL раствор калциумот е исталожен во облик на оксалат, талогот е филтриран, собран и растворен во мал волумен HCl. За титрација на овој раствор се потрошени 6,15 mL од истиот стандард на EDTA.

Ако се знае дека нормалните вредности за масата на излачените Ca^{2+} и Mg^{2+} во урината за 24 h се движат во границите од 50 до 140 mg за Ca и од 15 до 300 mg за Mg, да се определи дали добиените резултати се во овие граници.

Решение:

$$V(\text{проба}) = 2,000 \text{ L}$$

$$V_1 = 20,00 \text{ mL}, c(\text{EDTA}) = 0,005214 \text{ mol/L}, V_1(\text{EDTA}) = 27,66 \text{ mL}$$

При pH = 10 се титрираат и Ca^{2+} и Mg^{2+} .

$$V_2 = 20,00 \text{ mL}, c(\text{EDTA}) = 0,005214 \text{ mol/L}, V_2(\text{EDTA}) = 6,15 \text{ mL}$$

Се титрира само Ca^{2+} .

$$m(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{EDTA}) \cdot V_2(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Ca}) = 0,005214 \text{ mol/L} \cdot 0,00615 \text{ L} \cdot 40,078 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 1,28 \text{ mg во } 20 \text{ mL}$$

Во два литра проба $m(\text{Ca}^{2+}) = 128 \text{ mg}$, што одговара на масата исфрлена за 24 h.

Со оглед на тоа што за титрацијата во двата случаја се користат исти волумени од пробата, за волуменот од растворот на EDTA кој е потрошен за титрацијата на Mg^{2+} може да се запише:

$$V(\text{EDTA}) = V_1(\text{EDTA}) - V_2(\text{EDTA})$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{EDTA}) \cdot [V_1(\text{EDTA}) - V_2(\text{EDTA})] \cdot M(\text{Mg})$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 0,005214 \text{ mol/L} \cdot (0,02766 \text{ L} - 0,00615 \text{ L}) \cdot 24,305 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 2,72 \text{ mg во } 20,00 \text{ mL}$$

Во два литра проба $m(\text{Mg}^{2+}) = 272 \text{ mg}$, што одговара на масата исфрлена за 24 h.

Добиените вредности се во границите на нормалната содржина на Ca^{2+} и Mg^{2+} во урината собрана во текот на 24 h.

Пример 5.11:

Примерок што содржи хлоридни соли на Mg^{2+} , Hg^{2+} и Zn^{2+} со маса од 1,3932 g е растворен во киселина и разреден до 250,0 mL.

Аликвот од 10,00 mL е третиран со 10 mL амонијачен пуфер со pH = 10 и во растворот се додадени 10,00 mL раствор на EDTA со концентрација 0,03331 mol/L. Неколку минути растворот се меша, а потоа вишокот на EDTA се ретитрира со 5,43 mL раствор на MgCl_2 со концентрација 0,01012 mol/L.

На втор аликвот од 50,00 mL се додава вишок NaCN, при што се комплексираат Hg^{2+} и Zn^{2+} . Потоа растворот е титриран со 10,83 mL раствор на EDTA со концентрација 0,004583 mol/L до постигнување на завршната точка.

По постигнувањето на завршната точка на растворот се додава формалдехид во вишок којшто реагира со слободните CN^- и со $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. За титрација на ослободените Zn^{2+} се трошат 18,27 mL раствор на EDTA со концентрација 0,004583 mol/L. Да се пресмета масениот удел на секој метал во примерокот.

Решение:

$$m(\text{проба}) = 1,3932 \text{ g}$$

$$V(\text{вкупно}) = 250,0 \text{ mL}$$

I проба

$$V(\text{проба}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{EDTA}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$c(\text{EDTA}) = 0,03331 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{MgCl}_2) = 5,43 \text{ mL}$$

$$c(\text{MgCl}_2) = 0,01012 \text{ mol/L}$$

$$w(\text{Mg}) = ?$$

$$w(\text{Zn}) = ?$$

$$w(\text{Hg}) = ?$$

II проба

$$V(\text{проба}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{EDTA})_{\text{Mg}^{2+}} = 10,83 \text{ mL}$$

$$V(\text{EDTA})_{\text{Zn}^{2+}} = 18,27 \text{ mL}$$

$$c(\text{EDTA}) = 0,004583 \text{ mol/L}$$

$$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Hg}) = 200,59 \text{ g/mol}$$

I проба:

Од податоците за првата проба се добива вкупното количество на EDTA кое е потребно за титрација на сите три јони.

$$n(\text{EDTA})_{\text{вкупно}} = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 3,3331 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{EDTA})_{\text{вишок}} = n(\text{MgCl}_2) = c(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2) = 0,54952 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{EDTA})_{\text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}} = n(\text{EDTA})_{\text{вкупно}} - n(\text{EDTA})_{\text{вишок}} = 2,7836 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Со оглед на тоа што волуменот на првата и волуменот на втората проба се различни (10,00 mL и 50,00 mL, соодветно), за да може количествата да се споредуваат, треба да се изразат за ист волумен. Затоа вкупното количество EDTA во 50,00 mL ќе биде пет пати поголемо:

$$n(\text{EDTA})_{\text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}} = 5 \cdot 2,7836 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,3918 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

II проба

$$V(\text{EDTA})_{\text{Mg}^{2+}} = 10,83 \text{ mL}$$

$$V(\text{EDTA})_{\text{Zn}^{2+}} = 18,27 \text{ mL}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 0,004583 \text{ mol/L} \cdot 0,01083 \text{ L} = 4,9634 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn}^{2+}) = 0,004583 \text{ mol/L} \cdot 0,01827 \text{ L} = 8,3731 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{EDTA})_{\text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}} - (n(\text{Mg}^{2+}) + n(\text{Zn}^{2+}))$$

$$n(\text{Hg}^{2+}) = 1,3918 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - (4,9634 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + 8,3731 \cdot 10^{-5} \text{ mol}) = 1,2584 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Mg}^{2+})/_{50 \text{ mL}} = n \cdot M = 4,9634 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 24,3 \text{ g/mol} = 1,206 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$m(\text{Mg}^{2+})/_{250 \text{ mL}} = 6,030 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad w(\text{Mg}) = 0,43 \%$$

$$m(\text{Zn}^{2+})/_{50 \text{ mL}} = n \cdot M = 8,3731 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 65,38 \text{ g/mol} = 5,474 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$m(\text{Zn}^{2+})/_{250 \text{ mL}} = 2,737 \cdot 10^{-2} \text{ g} \quad w(\text{Zn}^{2+}) = 1,96 \%$$

$$m(\text{Hg}^{2+})/_{50 \text{ mL}} = n \cdot M = 1,2584 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 200,59 \text{ g/mol} = 0,2524 \text{ g}$$

$$m(\text{Hg}^{2+})/_{250 \text{ mL}} = 1,2621 \text{ g} \quad w(\text{Hg}^{2+}) = 90,59 \%$$

Пример 5.12:

Определувањето на калциум во физиолошки течности може да се изврши со комплексометрички титрации. За таа цел, на 0,100 mL серум се додава раствор на NaOH и се титрира со раствор на EDTA со концентрација $1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. За оваа титрација се потрошени 0,268 mL од титрантот. Да се пресмета масената концентрација на Ca во серумот.

Решение:

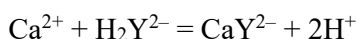
$$V(\text{проба}) = 0,100 \text{ mL}$$

$$M(\text{Ca}) = 40,078 \text{ g/mol}$$

$$c(\text{EDTA}) = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$V(\text{EDTA}) = 0,268 \text{ mL}$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = ?$$



$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Ca}^{2+})$$

$$c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca})}$$

$$c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = \frac{\gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca})}$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Ca})}{V(\text{Ca}^{2+})} = \frac{1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 0,268 \text{ mL} \cdot 40,078 \text{ g/mol}}{0,100 \text{ mL}} = 128 \text{ g/L}$$

Пример 5.13:

За определување никел во некоја проба, кон 25,00 mL од растворот кој содржи Ni^{2+} се додадени 50,00 mL стандарден раствор на EDTA со концентрација 0,0125 mol/L. За ретитрација на вишокот на EDTA се потрошени 9,50 mL стандарден раствор на магнезиум со концентрација 0,0105 mol/L. Да се определи количествената концентрација на никел.

Решение:

$$V(\text{EDTA}) = 50,00 \text{ mL}$$

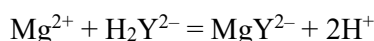
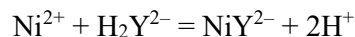
$$V(\text{Mg}^{2+}) = 9,50 \text{ mL}$$

$$c(\text{EDTA}) = 0,0125 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0,0105 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{Ni}^{2+}) = 25,00 \text{ mL}$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) = ?$$



$$n(\text{EDTA})_{\text{вк.}} = n(\text{EDTA})_{\text{Ni}^{2+}} + n(\text{EDTA})_{\text{Mg}^{2+}}$$

$$n(\text{EDTA})_{\text{вк.}} = n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+})$$

$$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{EDTA})_{\text{вк.}} - n(\text{Mg}^{2+})$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) \cdot V(\text{Ni}^{2+}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) - c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Mg}^{2+})$$

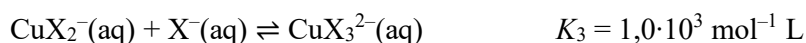
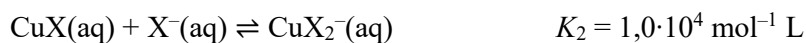
$$c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{V(\text{Ni}^{2+})} \cdot [c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) - c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Mg}^{2+})]$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{0,025 \text{ L}} \cdot [0,0125 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} - 0,0105 \text{ mol/L} \cdot 0,0095 \text{ L}] = 0,0210 \text{ mol/L}$$

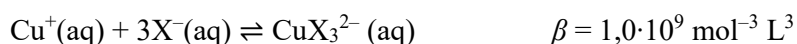
ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

- 5.1. Количество од 0,20 mol CuSO₄ се додава во 1,00 L раствор од NH₃ со концентрација 1,2 mol/L. Колкава е концентрацијата на Cu²⁺ при рамнотежата?
 $K[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 5 \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-4} \text{ L}^4$.
- 5.2. Да се пресмета концентрацијата на Pt⁴⁺ во раствор добиен со мешање на 75 mL раствор на PtCl₄ со концентрација 0,010 mol/L и 45 mL раствор на EDTA со концентрација 0,02 mol/L. $K(\text{PtY}) = 10^{28} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.
- 5.3. Метални јони Mⁿ⁺ (100,0 mL раствор на метални јони со концентрација 0,0500 mol/L, пуфериран на pH = 9,00) се титрирани со EDTA со концентрација 0,0750 mol/L.
- А. Ако $K(\text{MY}^{4-n}) = 10^{14} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, да се пресмета условната константа на стабилност при pH = 9,00, ако $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 5,4 \cdot 10^{-2}$.
- В. Да се пресмета pM-вредноста во еквивалентната точка.
- 5.4. Раствор на Pb²⁺ со концентрација 0,001 mol/L се титрира со раствор на EDTA со концентрација 0,010 mol/L. Титрацијата се изведува во пуфериран раствор со pH = 4. Да се пресмета концентрацијата на олово во еквивалентната точка.
За Pb(II)-EDTA, $\log K(\text{PbY}^{2-}) = 18,04$; $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 3,8 \cdot 10^{-9}$ при pH = 4.
- 5.5. Еден раствор што содржи ZnY²⁻ со концентрација 10⁻³ mol/L и слободна EDTA со концентрација 10⁻³ mol/L е пуфериран на pH = 7. Да се пресмета концентрацијата на Zn²⁺ во растворот.
 $K(\text{ZnY}^{2-}) = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$; EDTA ($K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$).
- 5.6. Раствор на Fe³⁺ со концентрација 0,005 mol/L се титрира со раствор на EDTA со концентрација 0,01 mol/L при pH = 7. Колкава е концентрацијата на Fe³⁺ во еквивалентната точка?
 $\log K(\text{FeY}^-) = 14,32$; $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 5 \cdot 10^{-4}$ при pH = 7.
- 5.7. Некој студент изведувал титрација на 50,0 mL раствор на Zn²⁺ со концентрација 1,00 · 10⁻³ mol/L со раствор на EDTA чија концентрација била 1,00 · 10⁻³ mol/L при pH = 10,0 во присуство на NH₃ со концентрација 0,10 mol/L. Да се пресмета pZn-вредноста по додавање на 20,0 и 60,0 mL раствор на EDTA.
 $K(\text{ZnY}^{2-}) = 10^{16,5}$; $\alpha(\text{Zn}^{2+}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 0,355$ при pH = 10.
- 5.8. За титрација на 20 mL раствор на MgSO₄ се трошат 25 mL раствор на EDTA со концентрација 0,015 mol/L при pH = 10,0.
 $\log K(\text{MgY}^{2-}) = 8,79$, за pH = 10, $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 0,355$.
- Да се пресметаат:
- А. условната константа на формирање и почетната c₀(Mg²⁺),

- B. pMg , ако $V(EDTA)$ потрошен за титрација е 20 mL,
 C. pMg , ако $V(EDTA)$ потрошен за титрација е 50 mL.
- 5.9. Раствор од некој метален јон M^{n+} со волумен од 50,0 mL и концентрација 0,0250 mol/L, пуфериран на $pH = 8,00$, е титриран со стандарден раствор на EDTA со концентрација 0,0250 mol/L.
- A. Колкав волумен од растворот на EDTA е потребен за да се постигне еквивалентната точка (V_e)?
 B. Да се пресмета концентрацијата на M^{n+} кога $V(EDTA) = \frac{1}{2} V_e$.
 C. Колкав е уделот на слободна EDTA во облик на Y^{4-} при $pH = 8,00$?
 D. Ако константата на формирање на комплексот има вредност $10^{12,00}$, да се пресмета условната константа K' .
 E. Да се пресмета концентрацијата на M^{n+} во еквивалентната точка, $V = V_e$.
 F. Да се пресмета концентрацијата на M^{n+} кога $V = 1,5 \cdot V_e$.
- 5.10. Да се пресмета количествената концентрација на NY^{3-} во раствор добиен со мешање на 10,00 mL раствор на $VOSO_4$ со концентрација 0,0100 mol/L, 9,90 mL раствор на EDTA со концентрација 0,010 mol/L и 10,0 mL пуфер со $pH = 4,00$.
 $K = 5,0 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}L$; $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$,
 $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$.
- 5.11. Да се пресмета условната константа на стабилност на комплексот MnY^{2-} во раствор со $pH = 6$. $K(MnY^{2-}) = 6,2 \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} L$; $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$,
 $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$.
- 5.12. Некој раствор е добиен со мешање на 50,0 mL раствор на NaX со концентрација 10,0 mol/L и 50,0 mL раствор на $CuNO_3$ со концентрација $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Да се смета дека $Cu(I)$ образува комплексни јони со X^- на следниот начин:

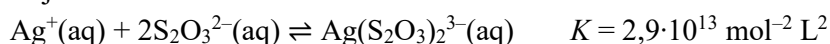


Сумарната равенка на реакцијата е:



Да се пресметаат концентрациите на CuX_3^{2-} , CuX_2^- и Cu^+ кои постојат во рамнотежа во добиениот раствор.

- 5.13. Раствор на натриум тиосулфат се користи за растворање на нерастворлив $AgBr$ ($K_{sp} = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/L^2$) во процесот на развивање црно-бели филмови. Колкава маса од $AgBr$ (187,77 g/mol) може да се раствори во 1,00 L раствор на $Na_2S_2O_3$ со концентрација од 0,500 mol/L? Ag^+ реагира со $S_2O_3^{2-}$, при што се образува комплексен јон:



- 5.14. Етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA) често се користи во аналитичката пракса за комплексометриско определување на различни метални јони.

Раствор на EDTA (Y^{4-}) се користи за третирање на тешки метали, при што тие се преведуваат во растворливи комплексни јони. Константата на формирање на комплексот на Y^{4-} и Pb^{2+} има вредност $1,1 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.

Раствор што содржи $0,010 \text{ mol Pb(NO}_3)_2$ се додава на $1,0 \text{ L}$ воден раствор пуфериран на $\text{pH} = 13$, кој содржи Na_4Y со концентрација $0,050 \text{ mol/L}$. Дали ќе дојде до таложење на Pb(OH)_2 од овој раствор, ако $K_{sp} = 8 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{L}^3$?

- 5.15. Исушена лушпа од јајце има маса од $5,8130 \text{ g}$. Лушпата е растворена во 25 mL HCl со концентрација од 6 mol/L и квантитативно е пренесена во волуметриска колба од 250 mL , а колбата е дополнета со дејонизирана вода до ознаката. Потоа се земени $10,00 \text{ mL}$ од растворот и се титрирани со EDTA. За достигнување на завршната точка биле потрошени $44,11 \text{ mL}$ стандарден раствор на EDTA со концентрација од $0,04988 \text{ mol/L}$. Колку изнесува масениот удел на калциум карбонат во лушпата од јајцето?

- 5.16. За утврдување на количеството на калциум и магнезиум што се исфрлаат од човековото тело за 24 h , собрана е урина во текот на едно деноноќие и е разредена до $2,00 \text{ L}$. Растворот е пуфериран до $\text{pH} = 10$ и за титрација на $10,00 \text{ mL}$ од него се потрошени $22,13 \text{ mL}$ стандарден раствор на EDTA чија концентрација била $0,004872 \text{ mol/L}$.

Од нови $40,00 \text{ mL}$ од растворот, присутниот калциум е исталожен во облик на CaC_2O_4 , талогот е филтриран и растворен во $10,00 \text{ mL}$ киселина. Вака добиениот раствор е титриран со EDTA, при што се потрошени $10,75 \text{ mL}$ од титрантот.

Дали добиените резултати за Ca^{2+} и Mg^{2+} во пробата се во интервалот на нормални вредности ако за нормални вредности во текот на 24 часа се сметаат вредностите во опсег од $50\text{--}140 \text{ mg}$ за Ca и $15\text{--}300 \text{ mg}$ за Mg ?

Забелешка: Земениот волумен од пробата за изведување на двете титрации не е ист, така што волуменот на EDTA потрошен за титрација на магнезиум не може да претставува разлика од двата волумена.

- 5.17. На непознат примерок со волумен од $0,500 \text{ mL}$ што содржел Co^{2+} и Ni^{2+} се додадени $15,00 \text{ mL}$ раствор на EDTA со концентрација $0,04013 \text{ mol/L}$. За ретитрација на вишокот на EDTA при $\text{pH} = 5$, во присуство на индикатор ксиленол портокалово се искористени $12,84 \text{ mL}$ стандарден раствор на Zn^{2+} со концентрација $0,02012 \text{ mol/L}$. Втор аликвот од непознатиот примерок со волумен од $1,000 \text{ mL}$ е пропуштен низ јоно-изменувачка колона, која ги заробува само Co^{2+} , а ги пропушта Ni^{2+} . Растворот добиен по јонската измена бил титриран за определување на содржината на Ni^{2+} со $13,55 \text{ mL}$ раствор на EDTA со концентрација $0,04013 \text{ mol/L}$, а вишокот на EDTA бил ретитриран со $14,85 \text{ mL}$ раствор на Zn^{2+} со концентрација $0,02012 \text{ mol/L}$. Подоцна Co^{2+} е ослободен од јоно-изменувачката колона и е титриран со $15,00 \text{ mL}$ раствор на EDTA со концентрација $0,04013 \text{ mol/L}$.

Колкав волумен од раствор на Zn^{2+} со концентрација 0,02012 mol/L е потребен за ретитрација на вишокот на EDTA?

- 5.18. Легура на никел и цинк со маса од 1,0012 g е растворена во киселина и растворот е дополнет со вода во волуметриска колба од 100,0 mL. На аликвот од 20,0 mL се додадени 10,00 mL раствор на EDTA со концентрација од 0,3285 mol/L. Вишокот на EDTA е ретитриран со 6,75 mL стандарден раствор на Mg^{2+} со концентрација 0,0923 mol/L. Потоа во пробата е додаден вишок на 2,3-димеркапто-1-пропанол за да го ослободи Zn од комплексот со EDTA. За титрација на ослободеното количество на EDTA се потрошени 19,2 mL од стандардниот раствор на Mg^{2+} . Да се пресметаат масените удели на Ni (58,69 g/mol) и Zn (65,38 g/mol) во пробата.
- 5.19. Примерок од некоја легура што содржи Cu^{2+} и Fe^{3+} со маса од 0,6328 g е растворен во HCl и растворот е доведен до 100 mL. Аликвот од 25,00 mL е иститриран со 17,25 mL EDTA со концентрација 0,04997 mol/L. Втор аликвот од 25,00 mL е третиран со NaF за да се формира стабилен железо-флуориден комплекс. Овој раствор потоа е титриран со EDTA, при што се потрошени 6,77 mL. Да се пресметаат масените удели на бакар (63,546 g/mol) и железо (55,845 g/mol) во легурата.
- 5.20. Примерок од $CaCO_3$ (100,09 g/mol) со маса од 0,2054 g за подготовка на примарен стандард е растворен во HCl и растворот е разреден до 250,0 mL (раствор А). Аликвот од 50,00 mL од растворот А е титриран со 41,12 mL раствор на EDTA.
- А. Да се пресмета концентрацијата на EDTA.
- За титрација на 100,0 mL примерок од вода што содржи Ca^{2+} и Mg^{2+} се трошат 22,74 mL од раствор на EDTA при pH = 10, а за друг аликвот од 100,0 mL (кој е третиран со NaOH за да се исталожи $Mg(OH)_2$ при pH = 13 се трошат 15,86 mL EDTA.
- В. Да се пресмета содржината на $CaCO_3$ (100,08 g/mol) и $MgCO_3$ (84,31 g/mol) во примерокот и да се изрази во ppm.
- 5.21. Аликвот од 10,00 mL од комерцијален биоцид за третирање алги, кој во својот состав содржи жива, е третиран со концентрирана азотна киселина и испарен до суво. Потоа формируваниот жива(II) нитрат бил растворен во разредена азотна киселина и разреден до 250 mL. Аликвот од 50,00 mL од разредениот раствор е третиран со 20,00 mL EDTA со концентрација 0,04966 mol/L и мешан 10 минути.
- По нагодување на pH = 10, вишокот на EDTA е ретитриран со 18,04 mL раствор на $MgCl_2$ со концентрација 0,04711 mol/L. Да се пресмета концентрацијата на жива (200,59 g/mol) во оригиналниот примерок и резултатот да се прикаже како mg Hg/mL.
- 5.22. Сулфиден јон е определуван со индиректна титрација со EDTA. Аликвот од 25,00 mL од растворот што содржи сулфидни јони е додаден во 25,00 mL раствор на Cu^{2+} со концентрација 0,015 mol/L.

Добиениот талог од CuS е филтриран и промиен со вода. pH на филтратот е нагодена со додавање на амонијак и растворот е титриран со раствор на EDTA со концентрација $0,0133 \text{ mol/L}$ во присуство на соодветен индикатор. За постигнување на завршната точка се потрошени $12,11 \text{ mL}$ раствор на EDTA. Да се пресмета количествената концентрација на сулфидни јони во растворот.

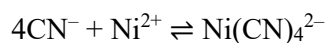
5.23. Примерок од горка сол (магнезиум сулфат) со маса од $0,7567 \text{ g}$ е растворен во дестилирана вода во волуметриски сад од $250,0 \text{ mL}$. За постигнување на завршната точка, при титрација на $10,00 \text{ mL}$ од овој раствор се потрошени $12,25 \text{ mL}$ раствор на EDTA со концентрација $0,01000 \text{ mol/L}$. Да се пресмета масениот удел на магнезиум ($24,305 \text{ g/mol}$) во примерокот од солта.

5.24. Содржината на калциум во мултивитамини е определувана со комплексометриска титрација. За изведување на експериментот, две мултивитамински таблети со маса од $0,54813 \text{ g}$ се растворени во 100 mL амонијачен пуфер со $\text{pH} = 10$. Нерастворливиот дел е исфилтриран, а растворот е собран во колба од $250,0 \text{ mL}$. На аликвот од $50,00 \text{ mL}$ е додаден индикатор ериохром Т и за постигнување на завршната точка се потрошени $21,54 \text{ mL}$ раствор од EDTA со концентрација $0,0986 \text{ mol/L}$. На пакувањето е означено дека секоја таблета од мултивитамините содржи по 200 mg калциум ($40,078 \text{ g/mol}$).

A. Да се пресмета масата на калциум (изразена во mg) во една таблета од мултивитамините, а потоа да се спореди со вредноста што е означена на пакувањето.

B. Зошто растворот е пуфериран на $\text{pH} = 10$?

5.25. Во раствор на некој цијанид со волумен од $13,72 \text{ mL}$ се додадени $25,00 \text{ mL}$ раствор на Ni^{2+} за да се преведе цијанидот во комплексен јон на тетрацијаноникелат(II):



Вишокот на Ni^{2+} е титриран со $10,15 \text{ mL}$ раствор на EDTA со $c = 0,01307 \text{ mol/L}$.

Ако $39,35 \text{ mL}$ раствор на EDTA се употребени за реакција со $30,10 \text{ mL}$ од почетниот раствор на Ni^{2+} , да се пресмета количествената концентрација на CN^- во примерокот од цијанид.

5.26. Примерок од сирење е загреан на $100 \text{ }^\circ\text{C}$, а потоа спален на $600 \text{ }^\circ\text{C}$, при што се образува $1,5000 \text{ g}$ пепел. На пепелта се додадени 5 mL дестилирана вода, 5 mL раствор од концентрирана H_2SO_4 и растворот квантитативно е префрлен во колба од $100,0 \text{ mL}$. На $50,00 \text{ mL}$ од овој раствор се додадени $20,00 \text{ mL}$ раствор на EDTA. Потоа на растворот се додадени 8 mL раствор на NaOH ($4,0 \text{ mol/L}$) и околу 100 mg индикатор, при што растворот се обои сино. За ретитрација на вишокот на EDTA се потребни $25,00 \text{ mL}$ раствор од Mg^{2+} со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$. Ако е познато дека масениот удел на водата во сирењето е 40% , а масениот уделот на Ca ($40,08 \text{ g/mol}$) во влажна проба е 33% , да се пресметаат масата на пробата и концентрацијата на EDTA.

5.27. Примерок од руда е анализиран за содржината на Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} со комплексометриска титрација. За таа цел 2,0000 g од примерокот се квантитативно префрлени во ерленамер од 250 mL. Смесата е растворена со HCl и разредена до 100 mL со вода, а потоа рН-вредноста на растворот е доведена на 2,0 со раствор на HClO_4 (0,1 mol/L). Во растворот се додадени 40,00 mL стандарден раствор на EDTA со концентрација 0,05 mol/L и растворот е загреан до вриење. Потоа се додадени неколку капки од индикаторот SMTB (семи-метилтимол сино) и растворот е ретитриран со 11,50 mL раствор на $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ со концентрација 0,05 mol/L. Во завршната точка бојата се менува од жолта во виолетово-црвена. Потоа во растворот се додадени неколку кристали аскорбинска киселина и е загреан до враќање на жолтата боја. На таков начин се ослободува еквивалентно количество EDTA во однос на Tl^{3+} . За титрација на EDTA се потрошени 5,25 mL раствор на $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ до промена на бојата во виолетова.

На друг примерок со маса 2,0000 g се додадени околу 0,5 g магнезиум во прав (за редукција на In^{3+} и Tl^{3+}) и 2 до 4 mL раствор на концентрирана HCl и 100 mL вода. Растворот е нагоден на рН = 2,0, загреан до вриење и се додадени 20 mL раствор на EDTA. Вишокот на EDTA е ретитриран со 15,50 mL раствор на $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$. Да се пресметаат масените удели на Ga (69,72 g/mol), In (114,82 g/mol) и Tl (204,38 g/mol) во пробата.

5.28. Калциум во примерок од јогурт е определуван со комплексометриска титрација. За таа цел одреден волумен од јогуртот квантитативно е префрлен во чаша од 100 mL. Потоа биле додадени 1,0 g салицилна киселина и 40 mL дестилирана вода. По енергичното мешање на смесата, талогот е филтриран, промиен со 2 % (m/V) салицилна киселина, а растворот е собран во колба од 50,0 mL и дополнет до ознаката.

Од вака приготвениот раствор се испипетирани 10,0 mL во ерлемнаер и се додадени 10,0 mL дестилирана вода. рН-вредноста на растворот била доведена до 12 со NaOH (2 mol/L) и смесата е титрирана со 15,0 mL раствор на EDTA со концентрација 0,010 mol/L. Ако е познато дека една чаша јогурт (~250 g) содржи 450 mg Ca, колкав волумен јогурт треба да се земе за титрација? Просечната густина на јогурт е 1,042 g/mL. $M(\text{Ca}) = 40,08$ g/mol.

5.29. Некој аналитичар сакал да ја провери можноста за титрација на AsO_4^{3-} (As^{5+}), Cd^{2+} и Pb^{2+} во смеса. За таа цел во волуметриска колба од 250,0 mL измешал 5 mL раствор на AsO_4^{3-} , 9 mL раствор на Cd^{2+} и 1 mL раствор на Pb^{2+} , сите со аналитичка концентрација 0,1 mol/L, и ја дополнително колбата со дестилирана вода. Потоа од растворот испипетирал 100,0 mL и во вишок додал раствор на EDTA со концентрација 0,05 mol/L (V_0 /mL). Растворот го пуферирал на рН = 10, па додал 10 mL раствор на $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ со концентрација 0,1 mol/L. По загревање, ладење и филтрирање, добиениот талог од $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ го промил и растворил во топла вода, а неговата рН-вредност ја нагодил на 10. Кон вака добиениот раствор додал индикатор ериохром црно Т, хидразин хидрохлорид и KBr за да се редуцира As^{5+}

до As^{3+} . За постигнување на завршната точка, потрошил V_1/mL раствор на EDTA со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$. Од еквивалентното количество Mg^{2+} ја определил содржината на AsO_4^{3-} .

Растворот добиен по таложењето на $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ бил пуфериран до $\text{pH} = 10$ со цијаниден пуфер за да се маскираат Cd^{2+} . За титрација на Pb^{2+} биле потрошени V_2/mL раствор на EDTA со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$. Да се пресметаат V_0 , V_1 и V_2 .

5.30. Содржината на магнезиум и алуминиум во антациди може да се определи со комплексометрички титрации. Примерок од антацид квантитативно се префрла во волуметриска колба од $100,0 \text{ mL}$, се раствора во малку HCl , а потоа колбата се дополнува со дестилирана вода до ознаката.

Аликвот од $20,00 \text{ mL}$ се пипетира во ерленмаер и растворот се пуферира на $\text{pH} = 10$, а потоа се додаваат $25,00 \text{ mL}$ раствор на EDTA со концентрација $0,1000 \text{ mol/L}$. Пред да се додаде индикаторот, растворот се загрева и потоа се ретитрира со стандарден раствор на Zn со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$, при што за постигнување на завршната точка се трошат $13,95 \text{ mL}$ од растворот.

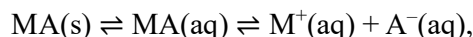
Втор аликвот од $20,00 \text{ mL}$ се пуферира на $\text{pH} = 5$ и потоа се додаваат $15,00 \text{ mL}$ раствор на EDTA. При оваа pH -вредност само алуминиумот гради стабилен комплекс со EDTA. За ретитрација на вишокот на EDTA, растворот повторно се пуферира на $\text{pH} = 10$ и се титрира со стандарден раствор на Zn , при што се трошат $8,25 \text{ mL}$ од растворот. Ако е познато дека масениот удел на Mg и Al во различните препарати е околу 60% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78 g/mol) и 30% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($58,32 \text{ g/mol}$), колкава маса од антацидот е земена за анализа?

6. ТАЛОЗИ И ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ

Таложето претставува издвојување на некоја компонента од раствор во облик на слабо растворливо соединение. Ако цврста супстанца **МА** (со јонска кристална решетка) се внесе во поларен растворувач, ќе почне растворање на кристалот и ќе се појават хидратизирани јони на M^{n+} и A^{n-} во течната фаза. Истовремено се одвива и спротивен процес сè до воспоставување на динамичка рамнотежа.

6.1. Производ на растворливост

За разлика од рамнотежите на комплексирање кои најчесто се третираат како реакции на образување, рамнотежите на растворливост обично се разгледуваат како реакции на дисоцијација. Процесот на растворање се прикажува со рамнотежната равенка:



каде што $MA(s)$ е цврста фаза на MA , а $MA(aq)$ се растворени (недисоцирани) формулни единици MA .

Според законот за дејство на масите:

$$K^{\circ}(MA) = \frac{a(M^+) \cdot a(A^-)}{a(MA(s))}, \text{ каде што } a(MA(s)) = 1 \rightarrow K_{sp}^{\circ} = K^{\circ}(MA) \cdot a(MA(s)).$$

K_{sp}° се нарекува термодинамички производ на растворливост (бездимензионална величина).

Ако активитетите се заменат со концентрациите $a_i = \gamma_i \cdot c_i$, се добива:

$$K_{sp}^{\circ} = (\gamma(M^+) \cdot [M^+]/\text{mol L}^{-1}) \cdot (\gamma(A^-) \cdot [A^-]/\text{mol L}^{-1}) = (K_{sp}/\text{mol}^2 \text{ L}^{-2}) \cdot \gamma(M^+) \cdot \gamma(A^-).$$

K_{sp} е концентрациски производ на растворливоста кој зависи од јонската сила на растворот:

$$K_{sp} = [M^+] \cdot [A^-].$$

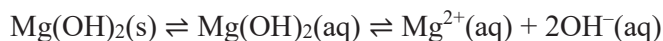
Врската помеѓу K_{sp}° и K_{sp} е дадена со изразот:

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^{\circ} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{\gamma(M^+) \cdot \gamma(A^-)}.$$

Пример 6.1:

Да се пресмета K_{sp} на $Mg(OH)_2$ ако во заситен раствор $[OH^-] = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Решение:



$$K_{sp}(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

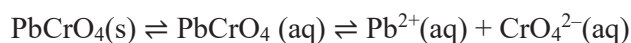
$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3 = \frac{1}{2} \cdot (3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^3 = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

Пример 6.2:

Која е најмалата концентрација на Pb^{2+} потребна за да дојде до таложјење на PbCrO_4 од раствор на K_2CrO_4 со концентрација $0,01 \text{ mol/L}$?

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 1,81 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

Решение:

Таложјењето ќе почне кога вредноста на K_{sp} ќе биде еднаква на производот на рамнотежните концентрации на јоните кои го сочинуваат талогот, т.е.

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,81 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,010 \text{ mol/L}} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

6.2. Растворливост**6.2.1. Растворливост во вода**

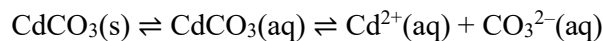
Растворливоста на талогот во вода може да се изрази како:

- масена растворливост – маса која може да се раствори во одреден волумен растворувач (g/L) и
- количествена (моларна) растворливост (s) – количество супстанца во 1 литар заситен раствор (mol/L).

Растворливоста секогаш се однесува на дадена температура и на заситен раствор.

Пример 6.3:

Да се пресметаат количествената и масената растворливост на слабо растворлив талог на CdCO_3 во 1 литар заситен раствор, ако $K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Решение:

$$K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = \underset{s}{[\text{Cd}^{2+}]} \cdot \underset{s}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3)} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Масената растворливост е производ од количествената растворливост s и моларната маса на соединението.

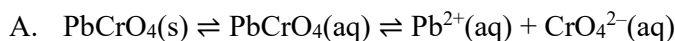
$$s \cdot M = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 172,42 \text{ g/mol} = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

Пример 6.4:

Да се изрази растворливоста (s) на наведените слабо растворливи супстанции преку производот на растворливост.

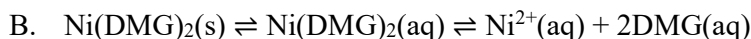
- | | |
|--|--|
| A. PbCrO_4 | C. Bi_2S_3 |
| B. Никел(II) bis(диметилглиоксимат), $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ | D. $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ |

Решение:



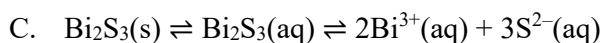
$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = \underset{s}{[\text{Pb}^{2+}]} \cdot \underset{s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = s \cdot s = s^2 \quad \rightarrow \quad s = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4)}$$



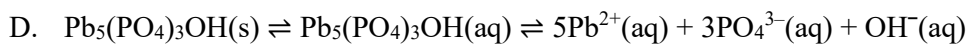
$$K_{\text{sp}}(\text{Ni}(\text{DMG})_2) = \underset{s}{[\text{Ni}^{2+}]} \cdot \underset{2s}{[\text{DMG}]^2}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ni}(\text{DMG})_2) = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad \rightarrow \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ni}(\text{DMG})_2)}{4}}$$



$$K_{\text{sp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = \underset{2s}{[\text{Bi}^{3+}]^2} \cdot \underset{3s}{[\text{S}^{2-}]^3}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = (2s)^2 \cdot (3s)^3 = 108s^5 \quad \rightarrow \quad s = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3)}{108}}$$



$$K_{\text{sp}}(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}) = \underset{5s}{[\text{Pb}^{2+}]^5} \cdot \underset{3s}{[\text{PO}_4^{3-}]^3} \cdot \underset{s}{[\text{OH}^-]}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}) = (5s)^5 \cdot (3s)^3 \cdot s = 84375s^9 \quad \rightarrow \quad s = \sqrt[9]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})}{84375}}$$

Колку вредноста на K_{sp} е поголема толку поголема е растворливоста на талогот и обратно. На пример, талогот Bi_2S_3 има K_{sp} -вредност од $1,4 \cdot 10^{-97} \text{ mol}^5/\text{L}^5$ и претставува најтешко растворлив талог. Споредувањето на K_{sp} за различни талози има смисла само ако талозите се соединенија од ист тип, на пример AgCl и AgBr или Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 , PbI_2 и CaF_2 .

K_{sp} овозможува пресметување на:

- растворливоста на супстанцата во вода;

– концентрацијата на јоните од талогот во заситен раствор при различни услови:

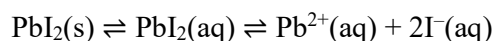
- во чиста вода,
- во присуство на вишок на некој од јоните на талогот,
- во присуство на туѓи јони,
- при различни вредности на рН и др.

Ако се знае вредноста на K_{sp} , може да се пресмета конкретно дали и кога ќе дојде до таложeње, кога таложeњето е практички завршено, дали некое разделување на јони со таложeње е можно и сл.

Пример 6.5:

Да се пресмета концентрацијата на металниот и јодидниот јон во заситен раствор на PbI_2 ако $K_{sp}(PbI_2) = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.

Решение:



$$K_{sp}(PbI_2) = \frac{[Pb^{2+}][I^{-}]^2}{s \cdot 2s}$$

$$K_{sp}(PbI_2) = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

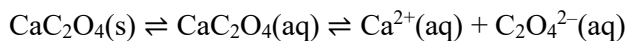
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}(PbI_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[Pb^{2+}] = s = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}, \quad [I^{-}] = 2s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Пример 6.6:

Растворливоста на CaC_2O_4 (128,1 g/mol) изнесува 3,05 mg на 500 mL заситен раствор при 20 °C. Да се пресмета K_{sp} на CaC_2O_4 при наведената температура.

Решение:



$$K_{sp}(CaC_2O_4) = \frac{[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]}{s \cdot s} = s \cdot s = s^2$$

$$c(CaC_2O_4) = \frac{m(CaC_2O_4)}{M(CaC_2O_4) \cdot V(p-p)} = \frac{3,05 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{128,1 \text{ g/mol} \cdot 0,500 \text{ L}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

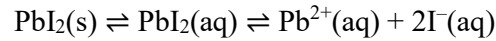
$$s = c(CaC_2O_4) = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{sp}(CaC_2O_4) = s^2 = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Пример 6.7:

Колкава маса PbI_2 (изразена во mg) може да се раствори во 150 mL вода на 25 °C ако $K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3$? $M(\text{PbI}_2) = 461,01 \text{ g/mol}$.

Решение:



$$K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2$$

$$s \quad 2s$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2) = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{4}} = 6,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$s \cdot M = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 461,01 \text{ g/mol} = 839,02 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 839,02 \text{ mg/L}$$

$$\text{масена растворливост } (\text{PbI}_2) = \frac{m(\text{PbI}_2)}{V(\text{p-p})}$$

$$m = \text{масена растворливост} \cdot V(\text{p-p}) = 839,02 \text{ mg/L} \cdot 0,150 \text{ L}$$

$$m = 125,85 \text{ mg}$$

6.2.2. Влијание на заедничкиот јон врз растворливоста

Ако условите во кои се наоѓа рамнотежниот систем се променат, тогаш рамнотежата ќе се помести во оној правец кој го помага воспоставувањето на првобитните услови, што е во согласност со т.н. принцип на Ле Шателје (Le Chatelier). Ако на малку растворлив талог, МА, кој се наоѓа во рамнотежа, се додаде вишок од едниот јон на талогот (M^+ или A^-), рамнотежата се нарушува. Производот на концентрациите, $[\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-]$, се зголемува, па затоа ќе се исталожи дополнително количество МА од заситениот раствор и рамнотежата пак ќе се воспостави кога производот на концентрациите на M^+ и A^- во растворот ќе ја постигне вредноста на K_{sp} . Ова е т.н. *ефект на заеднички јон* и растворливоста s на талогот во присуство на заеднички јон е определена со концентрацијата на јонот од талогот кој не е во вишок.

Растворливоста, s , на талогот се намалува при додавање одредена концентрација на заеднички јон (мал вишок). При додавање на нешто поголем вишок од заеднички јон растворливоста не се намалува онолку колку теоретски се очекува. При голем вишок растворливоста се зголемува како резултат на можноста за градење растворливи комплекси на талогот со заедничкиот јон или зголемување на јонската сила, I , и намалување на активитетот, a .

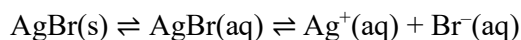
Пример 6.8:

Да се пресмета растворливоста на талогот AgBr во:

- A. чиста вода,
- B. раствор на KBr со концентрација $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$,
- C. раствор на AgNO₃ со концентрација $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

Решение:



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

A.
$$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})} = \sqrt{5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 7,07 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- B. Бромидните јони во растворот потекнуваат од два извора, од дисоцијацијата на талогот AgBr и од додадениот KBr.

$$[\text{Br}^-] = [\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} + [\text{Br}^-]_{\text{KBr}}$$

Ако се претпостави дека $[\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} \ll [\text{Br}^-]_{\text{KBr}}$, тогаш во изразот за пресметување на s може да се занемари $[\text{Br}^-]_{\text{AgBr}}$ и растворливоста да се пресметува преку концентрацијата на оној јон во растворот кој не е во вишок.

$$s = [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]_{\text{KBr}}} = \frac{5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

- C. $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} + [\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3}$, но $[\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} \ll [\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3}$, па според тоа:

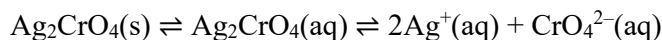
$$s = [\text{Br}^-] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3}} = \frac{5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Пример 6.9:

Да се пресмета количествената растворливост на Ag₂CrO₄ ($K_{\text{sp}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$) во:

- A. раствор од AgNO₃ со концентрација $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$,
- B. раствор од K₂CrO₄ со концентрација $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Решение:



$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

A.
$$s = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3}^2} = \frac{1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{(1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})^2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

B.
$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{K}_2\text{CrO}_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot s \rightarrow s = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

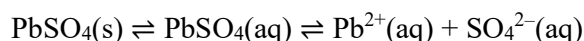
Пример 6.10:

Да се пресмета колкава маса од PbSO_4 (изразена во g) ќе се раствори во 100 mL:

A. вода,

B. раствор на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ со концентрација 0,005 mol/L.

$$K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2, M(\text{PbSO}_4) = 303,25 \text{ g/mol}.$$

Решение:

$$K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{A. } K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{PbSO}_4) = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$m(\text{PbSO}_4) = c \cdot V \cdot M = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} \cdot 303,25 \text{ g/mol} = 3,8358 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{B. } s = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,005 \text{ mol/L}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$m(\text{PbSO}_4) = c \cdot V \cdot M = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} \cdot 303,25 \text{ g/mol} = 9,7 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

6.2.3. Влијание на туѓи јони врз растворливоста

Експериментално е докажано дека s на талогот се зголемува во присуство на туѓи јони. Ова се означува како *ефект на туѓи јони*. Туѓите јони не учествуваат директно во рамнотежата на растворање, но сепак влијаат врз намалување на активитетот на јоните во растворот поради електростатските интеракции помеѓу јоните на туѓиот електролит и јоните од талогот во растворот или поради зголемување на јонската сила на растворот поради зголемување на концентрацијата на вкупни јони во растворот.

Пример 6.11:

Да се пресмета количествената растворливост на талогот од BaSO_4 во раствор на Na_2S со концентрација 0,01 mol/L. $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Решение:

$$s(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{\gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-})}}$$

$$\text{или } K'_{\text{sp}} = \frac{K_{\text{sp}}}{\gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-})} \rightarrow s(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K'_{\text{sp}}}$$

За да се пресметаат коефициентите на активитет, потребно е да се определи јонската сила на растворот, која зависи од сите јони присутни во растворот.

Но, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, што е за три реда на величина помало во однос на концентрацијата на Na_2S и затоа може јоните кои потекнуваат од дисоцијацијата на талогот да се занемарат при пресметување на јонската сила на растворот.

Ако се занемари дисоцијацијата на BaSO_4 , се добива:

$$I = \frac{1}{2} [c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{S}^{2-}) \cdot z^2(\text{S}^{2-})] = \frac{1}{2} [2 \cdot c(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1^2 + c(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 2^2]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot c(\text{Na}_2\text{S}) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Ако не се занемари дисоцијацијата на BaSO_4 , се добива:

$$I = \frac{1}{2} [c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{S}^{2-}) \cdot z^2(\text{S}^{2-}) + c(\text{Ba}^{2+}) \cdot z^2(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$I = \frac{1}{2} [2 \cdot c(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1^2 + c(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 2^2 + c(\text{BaSO}_4) \cdot 2^2 + c(\text{BaSO}_4) \cdot 2^2] = \\ = \frac{1}{2} \cdot (6 \cdot c(\text{Na}_2\text{S}) + 8 \cdot c(\text{BaSO}_4)) = 3,00484 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,512 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} = -0,35472$$

$$\gamma(\text{Ba}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,44$$

$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,1936}} = 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Пример 6.12:

Да се пресмета растворливоста на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ во раствор што се добива ако се измешаат 20 mL раствор на KOH со концентрација 0,25 mol/L со 80 mL раствор на ZnCl_2 со концентрација 0,025 mol/L. $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 5,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.

Решение:

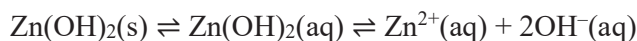
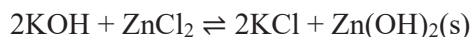
$$V[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 20 \text{ mL}$$

$$V(\text{ZnCl}_2) = 80 \text{ mL}$$

$$c[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 0,25 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{ZnCl}_2) = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$s = ?$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$$

$$n(\text{KOH}) = c \cdot V = 0,25 \text{ mol/L} \cdot 0,020 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{ZnCl}_2) = c \cdot V = 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,080 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\frac{n(\text{KOH})}{n(\text{ZnCl}_2)} = \frac{2}{1}$$

$$n(\text{KOH})_{\text{ZnCl}_2} = 2 \cdot n(\text{ZnCl}_2) = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{KOH})_{\text{вишок}} = n(\text{KOH})_{\text{вкупно}} - n(\text{KOH})_{\text{ZnCl}_2} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Растворливоста на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ зависи од образуваниот KCl и вишокот на OH^{-} кои потекнуваат од KOH . Во овој случај постојат два ефекта кои влијаат на растворливоста на талогот: ефектот на заеднички јони и ефектот на туѓи јони.

$$n(\text{KCl}) = n(\text{KOH})_{\text{ZnCl}_2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{KCl}) = \frac{n(\text{KCl})}{V_{\text{BK}}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,04 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{KOH})_{\text{вишок}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{KOH})_{\text{вишок}} = \frac{n(\text{KOH})}{V_{\text{BK}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol/L}$$

Според ефектот на заеднички јони, растворливоста се пресметува преку јонот кој не е во вишок:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^{-}]^2}, \text{ каде } [\text{OH}^{-}] = c(\text{KOH})_{\text{вишок}}$$

Бидејќи во системот има и туѓи јони, во изразот за K_{sp} треба да се вклучат и коефициентите на активитет, т.е. да се пресмета јонската сила на растворот.

Јонската сила зависи од дисоцијацијата на формируваниот KCl , дисоцијацијата на вишокот на KOH и дисоцијацијата на талогот од $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Бидејќи концентрацијата на јоните кои потекнуваат од дисоцијацијата на талогот е мала, тие не треба да се земаат предвид при пресметување на јонската сила на растворот.

$$I = \frac{1}{2} [c(\text{K}^{+}) \cdot z^2(\text{K}^{+}) + c(\text{Cl}^{-}) \cdot z^2(\text{Cl}^{-}) + c(\text{K}^{+}) \cdot z^2(\text{K}^{+}) + c(\text{OH}^{-}) \cdot z^2(\text{OH}^{-})]$$

$$I = \frac{1}{2} [c(\text{KCl}) \cdot 1^2 + c(\text{KCl}) \cdot 1^2 + c(\text{KOH}) \cdot 1^2 + c(\text{KOH}) \cdot 1^2]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot c(\text{KCl}) + 2 \cdot c(\text{KOH})) = 0,05 \text{ mol/L}$$

$I \approx 0,1 \rightarrow$ сложен израз за пресметување на y .

$$\alpha(\text{Zn}^{2+}) = 0,6 \text{ nm} \quad \alpha(\text{OH}^-) = 0,95 \text{ nm}$$

$$\pm \log y = \frac{-0,512 \cdot z_i^2 \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}}}{1 + 3,29 \cdot \alpha/\text{nm} \cdot \sqrt{I/\text{mol L}^{-1}}}$$

$$y(\text{Zn}^{2+}) = 0,4815, \quad y(\text{OH}^-) = 0,811$$

$$K'_{\text{sp}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Zn}(\text{OH})_2)}{y(\text{Zn}^{2+}) \cdot y^2(\text{OH}^-)} = \frac{5,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{0,4815 \cdot (0,811)^2} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K'_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]_{\text{вишок}}^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{(1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

6.2.4. Влијание на споредните реакции врз растворливоста

Присуството на водородни јони, реагенси за комплексирање, оксидационо-редукциони соединенија и сл., може да предизвика јоните кои го градат талогот, освен во примарната реакција на образување талог, да учествуваат и во споредни реакции. При споредните реакции дел од јоните на талогот се отстрануваат, а тоа доведува до нарушување на рамнотежната сосотојба и затоа дел од талогот ќе се раствори. Тоа значи дека под влијание на споредните реакции растворливоста на талогот се зголемува.

6.2.4.1. Влијание на рН

Дали киселоста на растворот ќе влијае на растворливоста на талогот зависи од особините на анјонот во талогот. Ако анјонот кој влегува во составот на талогот има базни особини (потекнува од слаба киселина), како на пример: $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$, $\text{NiS}(\text{s})$, $\text{PbCrO}_4(\text{s})$, $\text{AgF}(\text{s})$, растворливоста зависи од промената на рН на растворот, додека ако анјонот на талогот потекнува од силна киселина, како на пример: $\text{PbCl}_2(\text{s})$, $\text{AgI}(\text{s})$, $\text{HgBr}_2(\text{s})$, тогаш растворливоста не зависи од рН.

Пример 6.13:

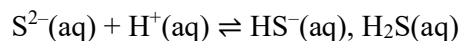
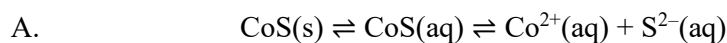
Да се пресмета растворливоста на талогот на CoS ($K_{\text{sp}} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) во раствор:

A. со рН = 2,

B. со рН = 2, заситен со H_2S , $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,100 \text{ mol/L}$.

$$K_{\text{a1}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \quad K_{\text{a2}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Решение:



$$K'_{\text{sp}}(\text{CoS}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CoS})}{\alpha(\text{S}^{2-})}$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}} = 1,157 \cdot 10^{-16}$$

$$K'_{\text{sp}}(\text{CoS}) = \frac{4 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1,157 \cdot 10^{-16}} = 3,457 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$K'_{\text{sp}}(\text{CoS}) = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

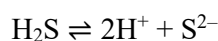
$$s = \sqrt{K'_{\text{sp}}(\text{CoS})} = \sqrt{3,457 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 5,880 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- В. Во растворот, покрај H^+ има и вишок на S^{2-} . При пресметување на растворливоста треба да се имаат предвид два ефекта, ефектот на заеднички јони и влијанието на рН.

$$K'_{\text{sp}}(\text{CoS}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CoS})}{\alpha(\text{S}^{2-})}$$

$$s = [\text{Co}^{2+}] = \frac{K'_{\text{sp}}(\text{CoS})}{[\text{S}^{2-}]}$$

$$K'_{\text{sp}}(\text{CoS}) = 3,457 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$



$$K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, [\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 1,157 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$$

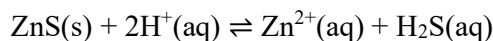
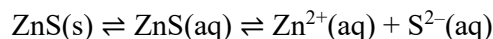
$$s = [\text{Co}^{2+}] = \frac{K'_{\text{sp}}(\text{CoS})}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3,457 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1,157 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}} = 2,988 \cdot 10^{12} \text{ mol/L}$$

Пример 6.14:

Колкава треба да биде концентрацијата на водородните јони за да дојде до целосно растворање на $0,010 \text{ mol ZnS}$ во 1 литар раствор?

$$K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{L}^2; K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}; K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Решение:



$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1,157 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

Условот за да дојде до растворање е:

$$K > \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^{+}]^2}$$

$$[\text{H}^{+}]^2 > \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{K}$$

$$n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{S}), c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{S})$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = n/V = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^{+}]^2 > \frac{0,010 \text{ mol/L} \cdot 0,010 \text{ mol/L}}{1,38 \cdot 10^{-4}}$$

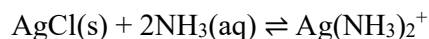
$$[\text{H}^{+}] > 0,8506 \text{ mol/L}$$

6.2.4.2. Влијание на формирање комплекси

Пример 6.15:

Потребно е да се растворот 2,000 g цврст AgCl (143,32 g/mol) во 1 литар амонијачен раствор. Колку треба да изнесува концентрацијата на NH₃ во растворот за целосно да се раствори AgCl? $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$; $\beta_2 = 2,51 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$.

Решение:



$$K = K_{\text{sp}} \cdot \beta_2 = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \cdot 2,51 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

Условот за да дојде до растворање е:

$$K > \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{NH}_3]^2 > \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{K}$$

$$c(\text{AgCl}) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2,000 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}} = 0,0140 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{Cl}^-) = n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = n(\text{AgCl})$$

$$[\text{NH}_3]^2 > \frac{0,0140 \text{ mol/L} \cdot 0,0140 \text{ mol/L}}{4,47 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{NH}_3] > 0,209 \text{ mol/L}$$

6.3. Фракционо таложeње

При фракционото таложeње настанува таложeње и разделување на јони со контролирање на концентрацијата на таложниот реагенс. Ако наведената рамнотежа,



не е воспоставена, можни се два случаја:

- производот $c(M^+) \cdot c(A^-) > K_{sp}$, во тој случај растворот, е презаситен и *се издвојува талог* сè додека овој производ не се изедначи со K_{sp} , или
- производот $c(M^+) \cdot c(A^-) < K_{sp}$, во тој случај растворот, е незаситен, па ако во растворот е присутна цврста фаза, доаѓа до нејзино *растворање*.

Ако јоните А и В се таложат со ист таложен реагенс, прв ќе се појави оној талог чијашто K_{sp} -вредност прва ќе се постигне. Ако разликата во K_{sp} е значителна, двата јона можат да се разделат со т.н. фракционо таложeње. Значи, едниот јон може квантитативно да се исталожи пред да почне таложeњето на другиот јон. Со понатамошно додавање на таложен реагенс, во моментот кога ќе се постигне K_{sp} за вториот јон, и тој ќе почне да се таложат.

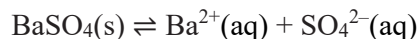
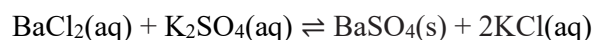
Пример 6.16:

Дали ќе дојде до образување талог во растворот добиен со мешање на 200 mL раствор на $BaCl_2$ со $c = 0,0040 \text{ mol/L}$ и 600 mL раствор на K_2SO_4 со $c = 0,0800 \text{ mol/L}$?

Решение:

$$V(BaCl_2) = 200 \text{ mL} \quad c(BaCl_2) = 0,0040 \text{ mol/L}$$

$$V(K_2SO_4) = 600 \text{ mL} \quad c(K_2SO_4) = 0,0800 \text{ mol/L}$$



$$c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) > K_{sp} \rightarrow \text{услов за да дојде до таложeње}$$

$$c_1(Ba^{2+}) = \frac{c_0(Ba^{2+}) \cdot V(Ba^{2+})}{V_{\text{вк.}}} = \frac{0,0040 \text{ mol/L} \cdot 200 \text{ mL}}{800 \text{ mL}} = 0,001 \text{ mol/L}$$

$$c_1(SO_4^{2-}) = \frac{c_0(SO_4^{2-}) \cdot V(SO_4^{2-})}{V_{\text{вк.}}} = \frac{0,0800 \text{ mol/L} \cdot 600 \text{ mL}}{800 \text{ mL}} = 0,06 \text{ mol/L}$$

$$K_{sp}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) > K_{sp}$$

$$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} > 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2 > 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

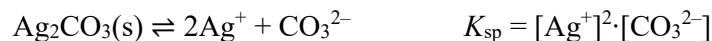
Растворот е презаситен, концентрацијата на јоните е голема и сè додека $c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, ќе се таложат $BaSO_4$.

Пример 6.17:

Кој од карбонатите прв ќе се исталожи, ако во раствор кој содржи AgNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$ и $\text{Ba(NO}_3)_2$ со концентрации на растворените соли од $0,1 \text{ mol/L}$, се додаде Na_2CO_3 ?

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{L}^3; K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2; K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Решение:



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{8,2 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{(0,100 \text{ mol/L})^2} = 8,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,100 \text{ mol/L}} = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,100 \text{ mol/L}} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Прв ќе се исталожи Ag_2CO_3 , бидејќи за него е потребна најмала концентрација на CO_3^{2-} .

Пример 6.18:

При која вредност на рН почнува таложето на Mg(OH)_2 од раствор со концентрација на Mg(OH)_2 од $0,01 \text{ mol/L}$, а при која вредност на рН таложето е квантитативно?

$$K_{\text{sp}}[\text{Mg(OH)}_2] = 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

Решение:

Таложето ќе почне кога ќе се исполни равенството $K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{0,010 \text{ mol/L}}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 3,62; \quad \text{pH} = 10,38$$

Таложето ќе биде квантитативно ако $[\text{Mg}^{2+}] < 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. (Ова е услов и важи секогаш!)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}} = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 1,61; \quad \text{pH} = 12,39$$

Ако $\text{pH} > 12,4 \rightarrow$ таложето е квантитативно.

Пример 6.19:

Да се определат условите при кои е можно квантитативно да се одделат Pb^{2+} и Mn^{2+} при таложње со H_2S од раствор во кој концентрацијата на двата јона е $0,100 \text{ mol/L}$.

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}(\text{PbS}) &= 2,5 \cdot 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{L}^2 & K_{\text{a}1} &= 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \\ K_{\text{sp}}(\text{MnS}) &= 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 & K_{\text{a}2} &= 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Решение:

Бидејќи PbS има помала вредност на K_{sp} , тој прв ќе почне да се таложува, а концентрацијата на S^{2-} за да почне таложњето е:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbS})}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,1 \text{ mol/L}} = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ mol/L}$$

Таложњето на Pb^{2+} ќе биде квантитативно кога во растворот $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbS})}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}} = 2,5 \cdot 10^{-21} \text{ mol/L}$$

За да се постигне толкава концентрација на S^{2-} во растворот заситен со H_2S , растворот треба да има точно определена pH-вредност.



$$K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}$$

Заситен раствор $\rightarrow [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ mol/L}}{2,5 \cdot 10^{-21} \text{ mol/L}}} = 0,69 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1,6$$

За да се таложува MnS :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,100 \text{ mol/L}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ mol/L}}{2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}}} = 0,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 5,84$$

Ако pH е помеѓу 1,6 и 5,84, може да се одделат Pb^{2+} од Mn^{2+} .

Пример 6.20:

Растворливоста на сол од типот MA_2 (278,1 g/mol) изнесува 0,4414 g во 100 mL раствор. Да се определи дали ќе дојде до таложење кога 50 mL раствор на M^{2+} со концентрација 0,1 mol/L се помешаат со 50 mL раствор на A^- со концентрација 0,1 mol/L.

Решение:

Услов за да дојде до таложење: $[M^{2+}] \cdot [A^-]^2 \geq K_{sp}$

$$n(M^{2+}) = c(M^{2+}) \cdot V(M^{2+}) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol}$$

$$c(M^{2+}) = n(M^{2+})/V_{\text{вк.}} = 0,005 \text{ mol}/0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$n(A^-) = c(A^-) \cdot V(A^-) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol}$$

$$c(A^-) = n(A^-)/V_{\text{вк.}} = 0,005 \text{ mol}/0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$K_{sp} = [M^{2+}] \cdot [A^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$n = m/M = 0,4414 \text{ g}/278,1 \text{ g/mol} = 0,00158 \text{ mol}$$

$$c = n/V = 0,00158 \text{ mol}/0,1 \text{ L} = 0,0158 \text{ mol/L}$$

$$s = c = 0,0158 \text{ mol/L}$$

$$K_{sp} = [M^{2+}] \cdot [A^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 1,578 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$[M^{2+}] \cdot [A^-]^2 \geq K_{sp}$$

$$0,05 \text{ mol/L} \cdot (0,05 \text{ mol/L})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^3/\text{L}^3 > 1,578 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

Пример 6.21:

Концентриран раствор на KI постепено се додава во раствор кој содржи 0,01 mol/L Pb^{2+} и 0,01 mol/L Ag^+ .

A. Кој катјон ќе се исталожи прв?

B. Колкава ќе биде концентрацијата на првиот катјон кога ќе започне таложењето на вториот?

$$K_{sp}(PbI_2) = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3; \quad K_{sp}(AgI) = 8,9 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Решение:

A.
$$K_{sp}(PbI_2) = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

$$[I^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3}{0,01 \text{ mol/L}}} = 3,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_{sp}(AgI) = [Ag^+] \cdot [I^-]$$

$$[I^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{8,9 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,01 \text{ mol/L}} = 8,9 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

Прв ќе се исталожи Ag^+ .

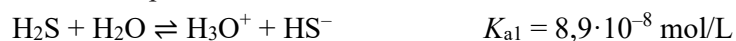


$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[I^-]} = \frac{8,9 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Пример 6.22:

При растворање на H_2S во вода се образува заситен раствор со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$. Во растворот киселината може да постои во три форми (H_2S , HS^- , S^{2-}), а нивниот удел ќе зависи од рН-вредноста на растворот.

Константите на рамнотежа се:



A. Да се пресмета концентрацијата на сулфидни јони во заситен раствор на H_2S при $pH = 2$.

Некој раствор содржи катјони на Mn^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , сите со почетна концентрација $0,010 \text{ mol/L}$. Нивните производи на растворливост се: $K_{sp}(MnS) = 2,5 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$, $K_{sp}(CoS) = 4,0 \cdot 10^{-21} (\text{mol/L})^2$, $K_{sp}(Ag_2S) = 6,3 \cdot 10^{-50} (\text{mol/L})^3$.

B. Кој(кои) од овие јони ќе се исталожи ако растворот е заситен со H_2S и има $pH = 2$.

Дадени се следниве производи на растворливост: $K_{sp}(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $K_{sp}(PbS) = 2,5 \cdot 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Решение:

$$A. \quad \alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} = 1,157 \cdot 10^{-16}$$

$$[S^{2-}] = \alpha \cdot c(H_2S) = 1,3 \cdot 10^{-16} \cdot 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$$

B. $[M^+] \cdot [A^-] \geq K_{sp} \rightarrow$ услов за дојде до таложење

$$MnS: 1,157 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L} \cdot 0,010 \text{ mol/L} = 1,157 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2 < 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

\rightarrow не се таложат

$$CoS: 1,157 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L} \cdot 0,010 \text{ mol/L} = 1,157 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2 > 4,0 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

\rightarrow ќе се исталожи

$$Ag_2S: 1,157 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L} \cdot (0,010 \text{ mol/L})^2 = 1,157 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^3/\text{L}^3 > 6,3 \cdot 10^{-50} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

\rightarrow ќе се исталожи

6.4. Таложни титрации

Пример 6.23:

Да се скицира крива на титрација ако 50 mL раствор на NaCl со концентрација 0,05 mol/L се титрираат со раствор на AgNO₃ со концентрација 0,10 mol/L.

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

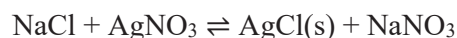
Решение:

На почетноста: Во растворот е присутен само NaCl:

$$[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ mol/L}, \quad p\text{Cl} = 1,3$$

$$p\text{Ag} + p\text{Cl} = pK_{sp} \quad pK_{sp} = 9,75 \quad p\text{Ag} = 8,45$$

Пред еквивалентната тачка: Нека $V(\text{AgNO}_3) = 15 \text{ mL}$:



→ [Cl⁻] во вишок

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{вишок}} + [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$$

$[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} \ll [\text{Cl}^-]_{\text{вишок}} \rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$ може да се занемари

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c \cdot V(\text{NaCl}) - c \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl}) + V(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,05 \text{ mol/L} \cdot 50 \text{ mL} - 0,1 \text{ mol/L} \cdot 15 \text{ mL}}{(50 + 15) \text{ mL}}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,01538 \text{ mol/L}, \quad p\text{Cl} = 1,81 \quad p\text{Ag} = 7,94$$

Во еквивалентната тачка: $V(\text{AgNO}_3) = 25 \text{ mL}$:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4,87$$

По еквивалентната тачка: Нека $V(\text{AgNO}_3) = 26 \text{ mL}$:

→ [Ag⁺] во вишок

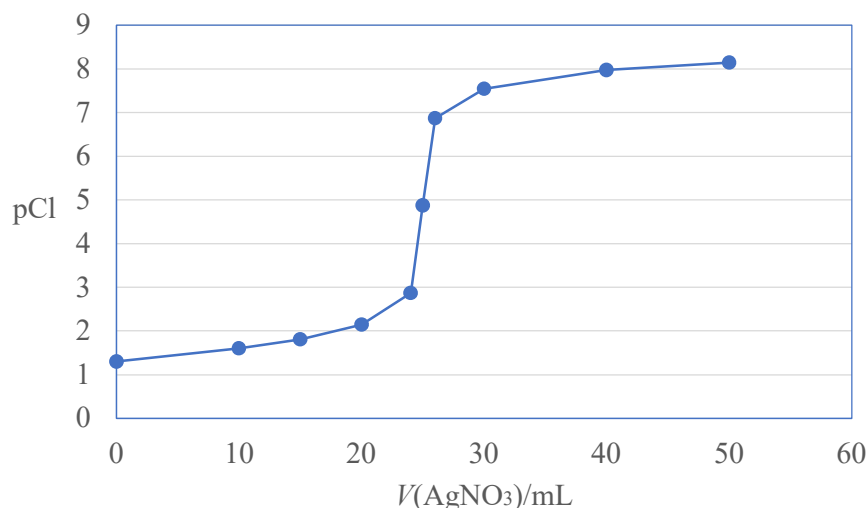
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{вишок}} + [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$$

$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} \ll [\text{Ag}^+]_{\text{вишок}} \rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$ може да се занемари

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c \cdot V(\text{AgNO}_3) - c \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3) + V(\text{NaCl})} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 26 \text{ mL} - 0,05 \text{ mol/L} \cdot 50 \text{ mL}}{(26 + 50) \text{ mL}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,00132 \text{ mol/L}, \quad p\text{Ag} = 2,879 \quad p\text{Cl} = 6,871$$

Кривата на титрација графички може да се прикаже на следниот начин:



Пример 6.24:

За определување на содржината на хлориди во солзите е предизвикано солзење, при што е собран примерок со волумен од 10 mL. Хлоридите се определени според методата на Мор, така што за титрација на примерокот од 10 mL се потрошени 6,35 mL стандарден раствор на сребро нитрат со концентрација 0,02025 mol/L. Колкава е масената концентрација на хлориди (35,453 g/mol) во примерокот?

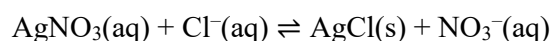
Решение:

$$V(\text{проба}) = 10 \text{ mL}$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 6,35 \text{ mL}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,02025 \text{ mol/L}$$

$$\gamma(\text{Cl}) = ?$$



$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3)$$

$$\frac{m(\text{Cl}^-)}{M(\text{Cl})} = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl})$$

$$m(\text{Cl}^-) = 0,02025 \text{ mol/L} \cdot 6,35 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 35,453 \text{ g/mol} = 4,56 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{V} = \frac{4,56 \text{ mg}}{10^{-2} \text{ L}} = 456 \text{ mg/L}$$

Пример 6.25:

Левол (M. Levof) бил првиот кој во 1853 година предложил директен метод за определување на сулфати со помош на стандарден раствор на олово(II) нитрат. Оваа постапка извесен период се користела за определување на концентрација на сулфурна киселина, а како индикатор се користел калиум јодид.

За определување на масениот удел на сулфурна киселина во концентриран раствор е измерена густината, а потоа е земена проба со волумен од 10,00 mL. По извршеното разредување до 1,00 L, аликвот од 25,00 mL е титриран со стандарден раствор на олово(II) нитрат со концентрација 0,130553 mol/L. За постигнување на завршната точка се потрошени 32,77 mL од стандардот. Колкав е масениот удел на сулфурната киселина (98,08 g/mol) во концентрираниот раствор?

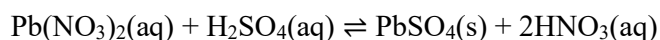
Решение:

$$V(\text{проба}) = 10,00 \text{ mL} \quad c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,130553 \text{ mol/L}$$

$$V = 1,00 \text{ L} \quad V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 32,77 \text{ mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25,00 \text{ mL}$$

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$



$$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,130553 \text{ mol/L} \cdot 0,03277 \text{ L} \cdot 98,08 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,4196 \text{ g} \rightarrow 25 \text{ mL}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 16,784 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ mL}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 16,784 \text{ g} \rightarrow 10 \text{ mL проба}$$

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho \cdot V(\text{проба})} \cdot 100 \%$$

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{16,784 \text{ g}}{1,8240 \text{ g/mL} \cdot 10 \text{ mL}} \cdot 100 \%$$

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 92,02 \%$$

Пример 6.26:

Содржината на сулфур во фосилните горива се определува со нивно спалување, така што гасовите кои се ослободуваат се воведуваат во вода. SO₃, кој се образува на овој начин, со водата дава сулфурна киселина, чија содржина се определува со помош на таложна титрација користејќи стандарден раствор на BaCl₂. При анализа на 20,00 mL примерок од сурова нафта со густина 900 kg/m³, гасовитите продукти се собрани во 50,00 mL стандарден раствор на бариум хлорид со концентрација од 0,28953 mol/L. Потоа се земени 10,00 mL од бистриот раствор и титрацијата е комплетирана со 11,92 mL стандарден раствор на сребро нитрат со концентрација од 0,11098 mol/L. Колкава е содржината на сулфур (32,066 g/mol) во примерокот сурова нафта изразена во %?

Решение:

$$V(\text{проба}) = 20,00 \text{ mL}$$

$$V = 10,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{BaCl}_2) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 11,92 \text{ mL}$$

$$c(\text{BaCl}_2) = 0,28953 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,11098 \text{ mol/L}$$

$$\rho = 900 \text{ kg/m}^3 = 0,900 \text{ g/mL}$$

$$w(\text{S}) = ?$$

Вкупното количество бариум хлорид може да се определи како:

$$n(\text{BaCl}_2)_{\text{вкупно}} = c(\text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2) = 0,28960 \text{ mol/L} \cdot 0,05000 \text{ L} = 0,01448 \text{ mol}$$

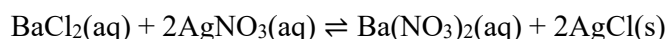
За определување на вишокот бариум хлорид се користат податоците кои се однесуваат на титрацијата со сребро нитратот:

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,11098 \text{ mol/L} \cdot 11,92 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,323 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Треба да се внимава дека добиеното количество се однесува на 10 mL од растворот на BaCl₂, а вкупниот волумен на овој раствор е 50 mL. Затоа:

$$n(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 1,323 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,614 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

За да се пресмета вишокот BaCl₂, потребно е да се земе предвид равенката на реакцијата:

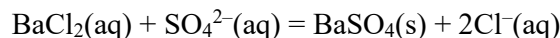


$$n(\text{BaCl}_2)_{\text{вишок}} : n(\text{AgNO}_3) = 1 : 2$$

$$n(\text{BaCl}_2)_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} n(\text{AgNO}_3) = 0,00331 \text{ mol}$$

Количеството на BaCl₂, за реакција со сулфатните јони, може да се пресмета според равенката:

$$n(\text{BaCl}_2) = n(\text{BaCl}_2)_{\text{вкупно}} - n(\text{BaCl}_2)_{\text{вишок}} = 0,01448 \text{ mol} - 0,00331 \text{ mol} = 0,01117 \text{ mol}$$



$$n(\text{BaCl}_2) = n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{S})$$

$$m(\text{S}) = n(\text{BaCl}_2) \cdot M(\text{S}) = 0,01117 \text{ mol} \cdot 32,066 \text{ g/mol} = 0,3583 \text{ g}$$

$$w(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{m(\text{проба})} \cdot 100\% = \frac{m(\text{S})}{\rho \cdot V(\text{проба})} \cdot 100\%$$

$$w(\text{S}) = \frac{0,3583 \text{ g}}{0,900 \text{ g/mL} \cdot 20 \text{ mL}} \cdot 100\% = 1,99\%$$

Пример 6.27:

Легура на сребро што се користи за изработка на накит, со маса од 0,5012 g, е растворена во концентрирана азотна киселина. Киселината е испарена речиси до суво и на остатокот е додадена вода до вкупен волумен од 250,0 mL. Проба со волумен 50,00 mL од овој раствор е титрирана со NH₄SCN со концентрација 0,09827 mol/L. За титрацијата се потрошени 10,36 mL од титрантот.

Аликвот од 50,00 mL е обработен со 8-хидроксихинолин за да се отстранат бакарните јони. Потоа растворот е центрифугиран и 25,00 mL од овој раствор се титрирани со истиот стандард на NH_4SCN , за што се потрошиле 4,51 mL раствор. Колкав е масениот удел на сребро (107,87 g/mol) и бакар (63,546 g/mol) во пробата?

Решение:

$$\begin{array}{lll} m(\text{проба}) = 0,5012 \text{ g} & V_1 = 50,00 \text{ mL} & V_2 = 25,00 \text{ mL} \\ V(\text{проба}) = 250,0 \text{ mL} & V(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}+\text{Cu}} = 10,36 \text{ mL} & V(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} = 4,51 \text{ mL} \\ w(\text{Ag}) = ?; w(\text{Cu}) = ? & c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,09827 \text{ mol/L} & \end{array}$$

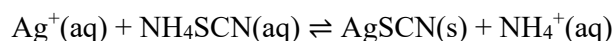
Прво се пресметува вкупното количество на NH_4SCN потрошено за титрација на Ag и Cu:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}+\text{Cu}} &= n(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}+\text{Cu}} = 0,09827 \text{ mol/L} \cdot 10,36 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}+\text{Cu}} &= 1,0181 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 50 \text{ mL} \\ n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}+\text{Cu}} &= 5,0904 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 250 \text{ mL} \end{aligned}$$

Во вториот дел од определувањето е отстранет бакарот и титрирано е само среброто, но од 25 mL проба. Тоа што најнапред е земен аликвот на проба од 50 mL не пречи што среброто е определувано само во половина од тој волумен, односно во 25 mL од вкупниот раствор во кој е растворена целата маса од пробата. Според тоа:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} &= n(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} = 0,09827 \text{ mol/L} \cdot 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} &= 4,4320 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 25 \text{ mL} \\ n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} &= 4,4320 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 250 \text{ mL} \end{aligned}$$

Имајќи ја предвид равенката на реакцијата, веднаш може да се определи масата на сребро во пробата и неговиот масен удел:



$$n(\text{Ag}) = n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}}$$

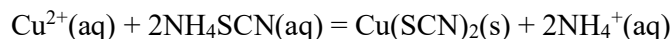
$$m(\text{Ag}) = n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} \cdot M(\text{Ag}) = 4,4320 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 107,87 \text{ g/mol} = 0,4781 \text{ g}$$

$$w(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{0,4781 \text{ g}}{0,5012 \text{ g}} \cdot 100 \% = 95,39 \%$$

Количеството на NH_4SCN кое е потрошено за титрација на Cu^{2+} може да се најде како разлика од вкупно потрошеното количество и она потрошено за титрација на Ag^+ :

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Cu}} &= n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}+\text{Cu}} - n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Ag}} = 5,0904 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 4,4320 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Cu}} &= 0,6584 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Според равенката на реакцијата на Cu^{2+} со NH_4SCN може да се определи масата и масениот удел на бакарот во легурата:



$$n(\text{Cu}) : n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Cu}} = 1 : 2$$

$$n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Cu}}$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{Cu}} \cdot M(\text{Cu}) = 0,6584 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 63,546 \text{ g/mol} = 0,02092 \text{ g}$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{0,02092 \text{ g}}{0,5012 \text{ g}} \cdot 100 \% = 4,17 \%$$

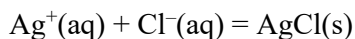
Пример 6.28:

Индустриската активност (производство на пиротехнички материјали) доведува до зголемување на нивото на перхлорати во отпадните води околу фабриките. Изминатите години забележано е зголемено присуство на перхлорати во речните води, па како резултат на тоа се јавува потребата од анализа на нивната содржина. За анализа на содржината на Cl^- и ClO_4^- е земена речна вода во близина на фабрика за пиротехнички средства, со волумен од 1,00 L. Водата е контролирано испарувана до волумен од 250,0 mL. Потоа 50,00 mL од пробата се титрирани според методата на Мор, при што за постигнување на завршната точка се потрошени 9,12 mL раствор од AgNO_3 со концентрација 0,11834 mol/L. На друг аликвот од 50,00 mL е додаден $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ за да се редуцира ClO_4^- до Cl^- , а потоа е повторена истата титрација, при што се потрошени 14,32 mL од растворот на AgNO_3 . Да се определат масените концентрации (во ppm) на Cl^- (35,453 g/mol) и ClO_4^- (99,449 g/mol) во водата.

Решение:

$$\begin{array}{lll} V(\text{проба}) = 1,00 \text{ L} & V_1 = 50,00 \text{ mL} & V_2 = 50,00 \text{ mL} \\ V = 250,0 \text{ mL} & V(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^-} = 9,12 \text{ mL} & V(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} = 10,03 \text{ mL} \\ \gamma(\text{Cl}^-) = ?; \gamma(\text{ClO}_4^-) = ? & c(\text{AgNO}_3) = 0,11834 \text{ mol/L} & \end{array}$$

Од титрацијата на првиот аликвот може да се определи содржината на хлориди во водата:



$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,11834 \text{ mol/L} \cdot 9,12 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 1,0793 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 50 \text{ mL}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 5,3963 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 250 \text{ mL (одговара на 1 L)}$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{V(\text{проба})} = \frac{n(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{Cl})}{V(\text{проба})} = \frac{5,3963 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 35,453 \text{ g/mol}}{1,00 \text{ L}}$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = 191,3 \text{ mg/L} = 191,3 \text{ ppm}$$

Пред титрацијата на вториот аликвот е извршена редукција на ClO_4^- до Cl^- , така што потрошениот волумен од AgNO_3 е за титрација на хлоридите кои потекнуваат и од ClO_4^- и од Cl^- :

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} = 0,11834 \text{ mol/L} \cdot 10,03 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} = 1,6946 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 50 \text{ mL}$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} = 5,9348 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 250 \text{ mL (одговара на } 1 \text{ L)}$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} = n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^-} + n(\text{AgNO}_3)_{\text{ClO}_4^-}$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{ClO}_4^-} = n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-} - n(\text{AgNO}_3)_{\text{Cl}^-}$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{ClO}_4^-} = 5,9348 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 5,3963 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,3845 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{ClO}_4^-} = n(\text{ClO}_4^-)$$

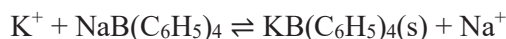
$$\gamma(\text{ClO}_4^-) = \frac{m(\text{ClO}_4^-)}{V(\text{проба})} = \frac{n(\text{ClO}_4^-) \cdot M(\text{ClO}_4^-)}{V(\text{проба})} = \frac{5,3845 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 99,449 \text{ g/mol}}{1,00 \text{ L}}$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = 53,55 \text{ mg/L} = 53,55 \text{ ppm}$$

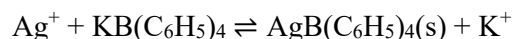
Пример 6.29:

Примерок со маса од 2,4414 g што содржи KCl, K₂SO₄ и инертни материјали е растворен во вода во волуметриска колба од 250 mL. За титрација на аликвот од 50,00 mL според методата на Мор се потрошени 41,36 mL раствор на AgNO₃ со концентрација 0,05818 mol/L.

Вториот аликвот од 50,00 mL е титриран според модифициран метод на Волард за определување содржина на K⁺. За таа цел вториот аликвот прво е третиран со раствор на NaB(C₆H₅)₄, при што се одвива реакцијата прикажана со следната равенка:



Талогот е филтриран, растворен во ацетон и титриран со вишок на AgNO₃, при што се потрошени 61,20 mL од растворот.



За ретитрација на вишокот на AgNO₃ се потрошени 11,22 mL раствор од NaCl со концентрација 0,05122 mol/L. Да се пресмета уделот на KCl (74,55 g/mol) и K₂SO₄ (174,26 g/mol) во примерокот.

Решение:

$$m(\text{проба}) = 2,4414 \text{ g}$$

$$V(\text{проба}) = 250 \text{ mL}$$

I аликвот:

$$V_I = 50 \text{ mL}$$

$$V_I(\text{AgNO}_3) = 41,36 \text{ mL}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,05818 \text{ mol/L}$$

$$w(\text{KCl}) = ? \quad w(\text{K}_2\text{SO}_4) = ?$$

II аликвот:

$$V_{II} = 50 \text{ mL}$$

$$V_{II}(\text{AgNO}_3) = 61,20 \text{ mL}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,05818 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{NaCl}) = 11,22 \text{ mL}$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,05122 \text{ mol/L}$$

Може да се смета дека при првата титрација целосно се титрираат само хлоридите:

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{KCl})$$

$$V_{\text{I}}(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3) = n(\text{KCl})$$

$$n(\text{KCl}) = 41,36 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05818 \text{ mol/L}$$

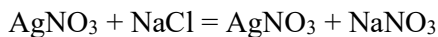
$$n(\text{KCl}) = 2,406 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 50 \text{ mL}$$

$$n(\text{KCl}) = 0,012032 \text{ mol} \rightarrow \text{во } 250 \text{ mL}$$

$$m(\text{KCl}) = n(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) = 0,012032 \text{ mol} \cdot 74,55 \text{ g/mol} = 0,8968 \text{ g}$$

$$w(\text{KCl}) = 36,73 \%$$

При обработката на вториот аликвот најнапред се определува колкаво количество од сребро нитратот останало вишок.



$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{вишок}} = n(\text{NaCl})$$

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{вишок}} = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) = 0,05122 \text{ mol/L} \cdot 11,22 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Количеството AgNO_3 потрошено за реакција со тетрафенилборатот кој потекнува од калиумовите јони (од KCl и од K_2SO_4) е:

$$n(\text{AgNO}_3) = n_{\text{II}}(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgNO}_3)_{\text{вишок}} = c(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{II}}(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgNO}_3)_{\text{вишок}}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,05818 \text{ mol/L} \cdot 0,06120 \text{ L} - 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 2,986 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow \text{во } 50 \text{ mL}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,01493 \text{ mol} \rightarrow \text{во } 250 \text{ mL}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgNO}_3)_{\text{KCl}} + n(\text{AgNO}_3)_{\text{K}_2\text{SO}_4}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{KCl}) + 2 \cdot n(\text{K}_2\text{SO}_4)$$

$$n(\text{KCl}) + 2 \cdot n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,01493 \text{ mol} \rightarrow \text{во } 250 \text{ mL}$$

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} [0,01493 \text{ mol} - n(\text{KCl})]$$

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} (0,01493 \text{ mol} - 0,012032 \text{ mol})$$

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = n(\text{K}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 174,26 \text{ g/mol} = 0,2525 \text{ g}$$

$$w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 10,34 \%$$

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

- 6.1. Да се пресмета масената растворливост на $\text{Be}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 7,0 \cdot 10^{-22} \text{ mol}^3/\text{L}^3$, $M = 43,03 \text{ g/mol}$) во:
- A. вода,
 - B. раствор на NaOH со концентрација $0,1 \text{ mol/L}$.
- 6.2. K_{sp} на BaSO_4 е $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3$. Да се пресмета количествената растворливост во:
- A. чиста вода,
 - B. раствор на NaCl со концентрација $0,0050 \text{ mol/L}$,
 - C. раствор на K_2SO_4 со концентрација $0,0033 \text{ mol/L}$.
- 6.3. Производот на растворливост на PbBr_2 е $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$. Да се пресмета количествената растворливост во:
- A. чиста вода,
 - B. раствор на KBr со концентрација $0,20 \text{ mol/L}$,
 - C. раствор на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ со концентрација $0,10 \text{ mol/L}$.
- 6.4. Растворливоста на Ag_2CrO_4 ($331,73 \text{ g/mol}$) изнесува $0,001079 \text{ g}$ на 50 mL раствор. Колкава треба да биде концентрацијата на CrO_4^{2-} за да дојде до таложјење на Ag_2CrO_4 од раствор кој содржи $0,015 \text{ mol/L Ag}^+$?
- 6.5. Раствор со волумен од еден литар е подготвен со мешање на раствори на $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и на амонијак, во кои концентрациите на $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и амонијакот се $0,010 \text{ mol/L}$ и $0,10 \text{ mol/L}$, соодветно. Колкаво количество NH_4Cl е неопходно да се додаде за да се спречи таложјење на $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
- $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ и $K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- 6.6. Во раствор во кој концентрацијата на NH_3 е $0,570 \text{ mol/L}$, а на NH_4Cl е $0,100 \text{ mol/L}$, полека, со мешање се додава раствор на MgCl_2 . При која концентрација на Mg^{2+} ќе започне таложјење на $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
- $K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.
- 6.7. A. Да се пресмета производот на растворливост на алуминиум хидроксид ако неговата количествена растворливост е $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$.
- B. Да се пресмета pH-вредноста на заситен раствор на $\text{Mn}(\text{OH})_2$.
- $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 4,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.
- C. Колку милиграма MgF_2 ($62,3 \text{ g/mol}$) ќе се растворот во 150 mL вода на $25 \text{ }^\circ\text{C}$?
- $K_{\text{sp}}[\text{MgF}_2] = 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.

- 6.8. А. Да се пресмета максималната концентрација (во mol/L) на сребрени јони (Ag^+) во раствор што содржи 0,025 mol/L карбонатни јони.
 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.
- В. Колкава е растворливоста (во mol/L) на PbCl_2 во 0,15 mol/L раствор на HCl ?
 $K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.
- С. K_{sp} на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ е $5,0 \cdot 10^{-17}$. Да се пресмета количествената растворливост на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ во раствор пуфериран на $\text{pH} = 11,5$.
- 6.9. Од 500 g заситен раствор на $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (258,21 g/mol) при 20 °C испариле 150 g вода. Колкава маса $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (474,45 g/mol) се издвоила? Растворливоста на $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ на 20 °C е 5,82 g на 100 g вода.
- 6.10. Бакар(II) оксид (79,55 g/mol) со маса од 20 g е третиран со еквивалентно количество 20 % сулфурна киселина (98,08 g/mol), при што настанува бакар(II) сулфат. Колку грама кристалохидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249,68 g/mol) може да се добијат при ладење на растворот на 20 °C. Растворливоста на CuSO_4 (159,61 g/mol) на 20 °C е 20,9 g на 100 g вода.
Помош: Прво да се определи масата на добиениот раствор, потоа да се пресметаат масените удели на CuSO_4 во добиениот раствор и во растворот на 20 °C, како и масениот удел на CuSO_4 во цврст $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Врз основа на овие вредности да се определи масата на исталожениот $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 6.11. Да се пресмета концентрацијата на амонијак во воден раствор, потребна за да започне таложјење на желез(II) хидроксид од раствор на FeCl_2 со концентрација 0,0030 mol/L. $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3/\text{L}^3$; $K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- 6.12. Дали ќе се образува талог ако 2 mL раствор од натриум хидроксид со концентрација 0,2 mol/L се додадат на 1,0 L раствор на калциум хлорид со концентрација 0,1 mol/L? $K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.
- 6.13. Од дадените податоци за растворливоста да се пресметаат производите на растворливост за следните соединенија: SrF_2 : $7,3 \cdot 10^{-9} \text{ g/L}$, и $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$: $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$.
 $M_{\text{r}}(\text{SrF}_2) = 125,62$; $M_{\text{r}}(\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2) = 513,55$.
- 6.14. Колку грама CaCO_3 (100,09 g/mol) ќе се растворот во $3,0 \cdot 10^2 \text{ mL}$ раствор на $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ со концентрација 0,050 mol/L? $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.
- 6.15. Точно 200 mL раствор на BaCl_2 со концентрација 0,004 mol/L се измешани со точно 600 mL раствор на K_2SO_4 со концентрација 0,008 mol/L. Дали ќе се образува талог?
 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.
- 6.16. Крвта нема да коагулира ако од плазмата се отстранат јоните на калциум. Затоа некои садови за собирање крв содржат оксалати ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). При значително високи концентрации, калциумовите и оксалатните јони образуваат талог од $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Концентрацијата на Ca^{2+} во примерок од крвен серум е $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Колкава е концентрацијата на $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ која треба да се додаде за да не дојде до таложеење на $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$? $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

6.17. Следните прашања се однесуваат на растворливоста на две соединенија, Ag_2CrO_4 и Ag_3PO_4 . Сребро хромат дисоцира во вода во согласност со равенката:



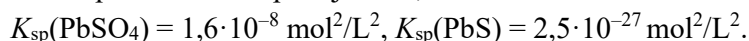
- Да се запише изразот за производ на растворливост на Ag_2CrO_4 .
- Да се пресмета концентрацијата на $\text{Ag}^+(\text{aq})$ во заситен раствор на Ag_2CrO_4 на $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Да се пресмета масата на Ag_2CrO_4 ($331,7 \text{ g/mol}$) која може да се раствори во 100 mL вода на $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- $0,100 \text{ mol}$ примерок од цврст AgNO_3 се додава на $1,0 \text{ L}$ заситен раствор на Ag_2CrO_4 . Ако се смета дека нема да настане промена на волуменот, дали концентрацијата на CrO_4^{2-} ќе се зголеми, намали или ќе остане непроменета? Во заситен раствор од Ag_3PO_4 на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрацијата на Ag^+ е $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- Да се запише израмнета равенка за дисоцијација на Ag_3PO_4 во вода.
- Да се пресмета K_{sp} за Ag_3PO_4 на $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Од $1,00 \text{ L}$ заситен раствор на Ag_3PO_4 е испарена водата до конечен волумен од 500 mL при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Да се пресмета концентрацијата на Ag^+ во растворот.

6.18. Да се пресмета растворливоста на сребро оксалат во раствор со $\text{pH} = 5$. Константите на рамнотежа за оксална киселина при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ се $K_{\text{a1}} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ и $K_{\text{a2}} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, а $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.

6.19. Во присуство на амонијак сребрените јони формираат два вида комплекси, $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Консекутивните константи на формирање на комплексите се $K_1 = 2,09 \cdot 10^3 \text{ mol/L}$ и $K_2 = 8,32 \cdot 10^3 \text{ mol/L}$, соодветно. Константите на рамнотежа за оксална киселина при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ се $K_{\text{a1}} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ и $K_{\text{a2}} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, а $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$. Да се пресмета растворливоста на сребро оксалат во заситен раствор со $\text{pH} = 10,8$ и $c(\text{NH}_3) = 0,02 \text{ mol/L}$.

6.20. На раствор што содржи Fe^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} , сите со концентрација $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, е додаден раствор од H_2S со концентрација $0,10 \text{ mol/L}$ и растворот е пуфериран на $\text{pH} = 1,0$. Кој/и јон/јони ќе образуваат талог? $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 2 \cdot 10^{-25} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 8 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $\alpha(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-18}$.

6.21. Колку грама олово(II) сулфид ($239,27 \text{ g/mol}$) ќе се исталожат од $1,00 \text{ L}$ заситен раствор на олово(II) сулфат, ако концентрацијата на сулфидните јони е нагодена да одговара на концентрација од $1,00 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$?



- 6.22. Раствор од $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ со волумен од 40,0 mL и концентрација 0,0400 mol/L е титриран со раствор на KI со концентрација од 0,100 mol/L, при што се образува талог од Hg_2I_2 ($K_{\text{sp}} = 4,6 \cdot 10^{-29} \text{ mol}^3/\text{L}^3$).
- A. Колкав волумен од растворот на KI е потребен за да се постигне еквивалентната точка?
 - B. Да се пресмета вредноста pHg по додавање 60,0 mL раствор од KI. Да се земе предвид јонската сила на растворот, $\alpha(\text{Hg}_2^{2+}) = 0,355$.
- 6.23. Колкав е минималниот волумен на раствор на AgNO_3 со концентрација 0,09621 mol/L, кој е потребен за да се обезбеди вишок на сребрени јони за титрација на:
- A. нечист примерок на NaCl (58,44 g/mol) со маса 0,2513 g,
 - B. 0,3462 g примерок што содржи 74,52 % ZnCl_2 (136,286 g/mol),
 - C. 25 mL од раствор на AlCl_3 со концентрација 0,01907 mol/L?
- 6.24. Примерок од отпадна вода со волумен 100 mL ($\rho = 1 \text{ g/mL}$) е алкализиран со амонијак, а присутниот сулфиден јон е титриран со 8,47 mL раствор на AgNO_3 со концентрација 0,0131 mol/L. Да се пресмета концентрацијата на сулфиди (32,065 g/mol) и резултатот да се изрази во ppm.
- 6.25. За определување флуориди во паста за заби е земена проба со маса од 5,000 g. Пробата е исушена и жарена со CaO, при што се образува CaF_2 , кој во присуство на киселина и SiO_2 се разложува до SiF_4 . Потоа силициум флуоридот се дестилира. За титрација на флуоридите во дестилатот се трошат 9,53 mL раствор на ториум(IV) нитрат со концентрација 0,00977 mol/L. Да се пресмета содржината на флуоридите (18,988 g/mol) во пастата за заби.
- 6.26. Фосфорот во 4,258 g примерок од растителна храна е преведен во PO_4^{3-} , а потоа исталожен како Ag_3PO_4 со додавање на 50 mL AgNO_3 со концентрација 0,0820 mol/L. Вишокот на AgNO_3 е ретитриран со 4,06 mL KSCN со концентрација 0,0625 mol/L. Резултатот од анализата да се изрази како масен удел на P_2O_5 (283,89 g/mol).
- 6.27. За определување на уделот на бариум хлорид дихидрат во примерок со маса од 0,500 g е искористена титрација според методата на Волард. За таа цел во пробата се додадени 20 mL вода, а потоа и 25 mL раствор на AgNO_3 . Вишокот на AgNO_3 е ретитриран со 12,5 mL раствор на KSCN. Да се пресмета масениот удел на $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ во пробата ако:
- A. 0,1752 g од AgNO_3 , кој се користи како супстанца за подготовка на примарен стандард, се растворени во 500 mL дестилирана вода,
 - B. стандардниот раствор опишан под (A) е искористен за титрирање на 25,171 g примерок од KSCN. Завршната точка е постигната по додавање 23,76 mL раствор на AgNO_3 .

- 6.28. Арсенот од 1,223 g примерок од пестицид по соодветен третман е преведен во H_3AsO_4 . Киселината е неутрализирана и е додадено 40 mL раствор на AgNO_3 со концентрација 0,07891 mol/L, при што арсенот квантитативно се исталожува како Ag_3AsO_4 . По филтрирање и промивање на талогот, вишокот на Ag^+ е титриран со 11,27 mL раствор на KSCN со концентрација 0,1000 mol/L. Да се пресмета масениот удел на As_2O_3 во примерокот.
- 6.29. Раствор на калиум хлорид се титрира со раствор на сребро нитрат со концентрација 0,200 mol/L. Резултатите од анализата се дадени во табелата:

	Прва титрација	Втора титрација	Трета титрација
Почетен волумен на AgNO_3 (mL)	0,00	5,26	14,63
Краен волумен на AgNO_3 (mL)	5,26	12,19	19,87
Волумен на раствор што се титрира (mL)	10,0	10,0	10,0

Да се пресмета концентрацијата на калиум хлорид.

- 6.30. Примерок од путер со маса од 10,0456 g е растворен во колба од 250,0 mL. За титрација на аликвот од 20,00 mL се користи раствор од AgNO_3 со концентрација 0,02786 mol/L.

	Прва титрација	Втора титрација	Трета титрација
Почетен волумен на AgNO_3 (mL)	0,00	14,50	30
Краен волумен на AgNO_3 (mL)	14,39	29,90	44,41
Волумен на раствор што се титрира (mL)	20,0	20,0	20,0

Да се пресмета масениот удел на NaCl во примерокот од путер.

- 6.31. А. Примерок од примарен стандард на NaCl (58,44 g/mol) со маса од 0,02590 g е растворен во 25,00 mL вода и титриран со раствор на AgNO_3 . Почетниот волумен на биретата е 0,50 mL. Волуменот прочитан на биретата по постигнување на завршната точка е 21,65 mL. Да се пресмета концентрацијата на титрантот.
- В. Примерок од вегета со маса од 1,9310 g е растворен во колба од 500,0 mL. За титрација на аликвот од 20,00 mL се користи претходно стандардизираниот раствор на AgNO_3 . Почетниот и крајниот волумен прочитани на биретата се 22,00 и 50,39 mL, соодветно. Да се пресмета масениот удел на NaCl во примерокот од вегета.
- 6.32. Еден катализатор за непречена работа треба да содржи од 68 до 84 % ZrCl_4 (233,04 g/mol). Нивото на застапеноста на ZrCl_4 се определува преку хлориди во форма на AgCl (143,32 g/mol). Да се определи масата на пробата што треба да се извага за да се добие најмалку 0,400 g талог на AgCl .

- 6.33. Околу 50 % од бубрежните камења се состојат од калциум фосфат, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Нормалната просечна содржина на калциум кој се излачува во урината е околу 0,10 g Ca^{2+} (40,078 g/mol) дневно. За просечна дневна екскреција на урина може да се зема вредност од 1,4 L. Која е максималната концентрација на фосфатни јони кои можат да бидат присутни во урината, а притоа да не дојде до формирање на бубржни камења? $K_{\text{sp}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,07 \cdot 10^{-33} \text{ mol}^5/\text{L}^5$
- 6.34. Јодоформ во некое дезинфекционо средство е определуван со растворање на 1,00 g од средството во смеса од алкохол и концентрирана HNO_3 . Во растворот се додадени 25,00 mL раствор на AgNO_3 со концентрација 0,100 mol/L, при што настанува реакцијата запишана со равенката:
- $$\text{CHI}_3 + 3\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{AgI} + 3\text{H}^+ + \text{CO}$$
- За титрација на неизреагираниот AgNO_3 се потрошени 9,30 mL раствор на NH_4SCN со концентрација 0,100 mol/L. Да се пресмета масениот удел на јодоформ во пробата.
- 6.35. Примерок од соја сос со маса од 5,0 g е внимателно растворен во волуметриска колба од 250,0 mL. Аликвот од 10,00 mL од разредениот примерок е измешан со 25 mL раствор на примарен стандард на сребро нитрат со концентрација 0,1025 mol/L. Вишокот на растворот на AgNO_3 е ретитриран со 14,60 mL стандарден раствор на амониум тиоцијанат со концентрација 0,1002 mol/L. Да се пресмета масениот удел на NaCl (58,44 g/mol) во примерокот.
- 6.36. Смеса која содржи само KCl и NaBr е анализирана според методата на Мор. Примерок со маса од 0,31720 g е растворен во 50,00 mL вода и титриран во присуство на Ag_2CrO_4 , при што за постигнување на завршната точка се потрошени 36,85 mL раствор на AgNO_3 со концентрација 0,1120 mol/L. За титрација на слепа проба биле потрошени 0,71 mL од титрантот за постигнување на завршната точка. Да се пресмета масениот удел на KCl (74,55 g/mol) во примерокот.
- Забелешка: Кога концентрацијата на бромидите во однос на хлоридите е значително помала, тие нема да пречат при определувањето на хлоридите според методата на Мор.
- 6.37. Примерок од легура на сребро со маса од 1,9635 g е растворен во HNO_3 и растворот е разреден со вода во волуметриска колба до 100,0 mL. При титрација на аликвот од 25,00 mL, за постигнување на завршната точка се потрошени 27,19 mL раствор на KSCN со концентрација 0,1078 mol/L. Да се пресмета масениот удел на сребро (107,87 g/mol) во легурата.
- 6.38. Масениот удел на јодиди во примерок со маса од 0,6712 g е определен според методата на Волард. По додавање на 50,00 mL раствор на AgNO_3 со концентрација 0,05619 mol/L се образува талог.

Вишокот на AgNO_3 е ретитриран со раствор на KSCN со концентрација $0,05322 \text{ mol/L}$, при што за постигнување на завршната точка се потрошени $35,14 \text{ mL}$ од растворот. Да се пресмета масениот удел на I^- ($126,90 \text{ g/mol}$) во примерокот.

6.39. При титрација според методата на Волард, 25 mL раствор на AgNO_3 со концентрација $0,05 \text{ mol/L}$ се титрира со раствор на KSCN со концентрација $0,02 \text{ mol/L}$. Да се пресмета количествената концентрација на Ag^+ во ерленмаерот:

A. По додавање на 30 mL раствор на KSCN .

B. Во еквивалентната точка.

C. По додавање на 100 mL раствор на KSCN .

$$K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

6.40. Содржината на сулфиди во 100 mL примерок од отпадна вода е определувана со титрација на примерокот со раствор на AgNO_3 со концентрација $0,0108 \text{ mol/L}$. За постигнување на завршната точка се потрошени $7,94 \text{ mL}$ раствор на AgNO_3 . Да се пресмета концентрацијата на H_2S во примерокот од вода.

6.41. Примерок што содржи NaCl ($58,44 \text{ g/mol}$) и NaI ($149,89 \text{ g/mol}$) со маса од $2,2380 \text{ g}$ е растворен во вода до волумен од $200,0 \text{ mL}$. За титрација на аликвот од $25,00 \text{ mL}$ во присуство на индикатор флуоресцеин се потрошени $24,80 \text{ mL}$ раствор на AgNO_3 со концентрација $0,01021 \text{ mol/L}$. За титрација на друг аликвот од $25,00 \text{ mL}$ во присуство на индикатор дијододиметил флуоресцеин се потрошени $10,30 \text{ mL}$ од стандардниот раствор. Да се пресмета масениот удел на секоја од солите во примерокот.

Забелешка: Во присуство на индикаторот дијододиметил флуоресцеин се титрираат само јодидите.

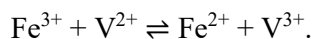
6.42. Примерок од сирење со маса од $4,9856 \text{ g}$ е изваган во волуметриска колба од $250,0 \text{ mL}$ и растворен во топла вода. По мешање и филтрирање, на $100,00 \text{ mL}$ аликвот од примерокот биле додадени $25,00 \text{ mL}$ раствор на AgNO_3 со концентрација $0,1032 \text{ mol/L}$, 2 mL HNO_3 со концентрација $0,10 \text{ mol/L}$ и неколку капки раствор на Fe^{3+} . Вишокот на Ag^+ е титриран со раствор на NH_4SCN со концентрација $0,0981 \text{ mol/L}$, при што за постигнување на завршната точка се потрошени $11,06 \text{ mL}$ од растворот. Да се пресмета масениот удел на NaCl ($58,44 \text{ g/mol}$) во сирењето.

6.43. Содржината на бромиди ($A_r = 79,9$) во примерок од урина ($\text{pH} = 5$) е определувана аргентометриски според методата на Фајанс. Нивото на бромиди во урината не смее да надминува $7 \mu\text{g/mL}$, а просечната густината на урината е $1,003 \text{ g/mL}$. Да се пресмета колкав е минималниот волумен урина потребен за анализа ако концентрацијата на титрантот е $0,001 \text{ mol/L}$. Оптималниот волумен на титрантот потребен за постигнување на завршната точка е околу $10,00 \text{ mL}$.

- 6.44. Содржината на хлориди во примерок од ајран (вид на јогурт кој содржи NaCl) може да се определи аргентометриски според методата на Волард. На пакувањето е означено дека 100 mL ајран содржи 3,5 g NaCl (58,44 g/mol), а густината на ајранот е $1,5 \text{ g/cm}^3$. Да се пресмета колкава е минималната маса на примерокот која може да се земе за анализа ако е познато дека концентрацијата на AgNO_3 е $0,05 \text{ mol/L}$, а за успешна титрација треба да се потрошат минимум 20,00 mL од растворот. За ретитрација на растворот на AgNO_3 се користи раствор на KSCN со концентрацијата од $0,02 \text{ mol/L}$. Оптималниот волумен на KSCN за постигнување на завршната точка е 15,00 mL.

7. ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ И ТИТРАЦИИ

Оксидационо-редукциони (или редокс) реакции се процеси кај кои доаѓа до пренос на електрони од еден реактант на друг. При овие реакции истовремено се одвиваат процеси на оксидација (давање електрони) и процеси на редукција (примање електрони). На пример, оксидацијата на јоните на ванадиум(II) со јоните на железо(III) може да се прикаже со равенката:



Во оваа реакција електроните преминуваат од V^{2+} на Fe^{3+} и се формираат V^{3+} и Fe^{2+} . Во текот на реакцијата V^{2+} даваат електрони и според тоа тие претставуваат редукционо средство, односно редуктор. Од друга страна, пак, Fe^{3+} ги примаат дадените електрони (од V^{2+}) и претставуваат оксидационо средство, односно оксиданс. Така V^{2+} е оксидиран од Fe^{3+} , а Fe^{3+} е редуциран од V^{2+} .

Оксидационо-редукционите реакции можат да се одвиваат преку директен контакт помеѓу оксидансот и редукторот во соодветен сад (на пример, метален цинк потопен во раствор на бакар(II) хлорид) или помеѓу реактанти кои не доаѓаат во меѓусебен директен контакт, туку се поврзани со електричен спроводник (во електрохемиска ќелија).

Електрохемиските ќелии можат да бидат галвански (создаваат електрична енергија) или електролитички (има потреба од надворешен извор на електрична енергија). Потенцијалната разлика помеѓу анодата и катодата во ќелијата се вика електромоторна сила (EMF) или потенцијал на ќелијата ($E_{\text{ќелија}}$). Таа се определува како разлика меѓу поединечните електродни потенцијали на двете полукелии од кои едната е поврзана со полуреакцијата на десната електрода ($E_{\text{десна}}$), а другата е поврзана со полуреакцијата на левата електрода ($E_{\text{лева}}$). Потенцијалот на ќелијата, при стандардни услови, може да се определи како:

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{\text{редукција}} - E_{\text{оксидација}} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}}.$$

Мерењето на апсолутната вредност на E не е можно, па затоа се разработени методи за мерење на нивните релативни вредности. Електродниот потенцијал (E) е мерило за јачината на оксидансот (т.е. неговата тенденција да прима електрони и да се редуцира), односно редукторот (да дава електрони и да се оксидира), кои го сочинуваат редокс-парот.

Оксидационо-редукционата рамнотежа се проучува преку мерење на потенцијалите на електрохемиските ќелии од двете полуреакции што учествуваат во рамнотежата. Потенцијалната разлика што се создава помеѓу електродите на ќелијата е мерило за тенденцијата на дадена реакција да помине од состојба на нерамнотежа во рамнотежа. Математичкиот израз за E на еден полуелемент се означува како Нернстова (Nernst) равенка:

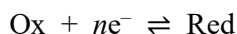
$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log K .$$

Кога во системот ќе се воспостави рамнотежа, $E = 0$, се добива:

$$\log K = \frac{n \cdot E^{\circ}}{0,0592 \text{ V}} .$$

Со помош на Нернстовиот израз се добива врската помеѓу електродниот потенцијал и концентрациите на сите учесници во редокс-реакцијата, со оглед на тоа дека електродниот потенцијал е мерило за тоа до кој степен концентрациите на хемиските видови во полуќелијата се разликуваат од нивните рамнотежни вредности.

Во општ случај, за полуреакцијата зададена со равенката:



Нернстовата равенка е дадена со изразот:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})} ,$$

каде што се:

- E° – стандарден електроден потенцијал, т.е. електроден потенцијал кога $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1$,
- R – универзална гасна константа (8,31434 J/K mol),
- F – Фарадеева константа (96 484,5 C/mol),
- T – термодинамичка температура (K),
- $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ – активитети на оксидансот и редукторот,
- n – број на разменети електрони (во литературата се означува и со z).

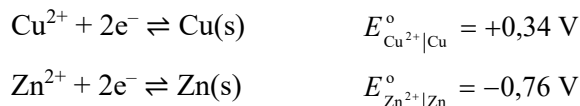
Со внесување на нумеричките вредности за константите и преминувањето од природен (ln) кон декаден (log) логаритам, Нернстовата равенка (на 25 °C) го добива обликот:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]/\text{mol L}^{-1}}{[\text{Ox}]/\text{mol L}^{-1}} .$$

Пример 7.1:

Некој студент требало да конструира галванска ќелија. На располагање имал бакарна и цинкова плочка и раствори на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ со концентрации од 1 mol/L. Да се определи на која електрода ќе се одвива редукцијата и да се пресмета стандардниот електроден потенцијал на галванската ќелија.

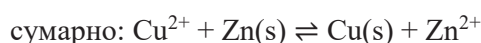
Стандардните електродни потенцијали за полуреакциите се:



Решение:

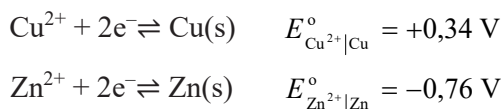
Со оглед на тоа дека $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})$, редукцијата ќе се одвива спонтано на бакарната електрода. Притоа електродниот потенцијал на ќелијата може да се пресмета на два начина, и тоа:

I начин: Една од реакциите да се претстави како оксидација, а потоа потенцијалите да се соберат, но притоа да се води сметка дека вредностите за E се однесуваат на редукциони потенцијали, онака како што се зададени во табелите кои содржат податоци за електродни потенцијали на различни редокс-парови!



$$E_{\text{ќелија}}^\circ = +0,34 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = +1,1 \text{ V}$$

II начин: Со примена на изразот $E_{\text{ќелија}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{\text{редукција}} - E_{\text{оксидација}}$.

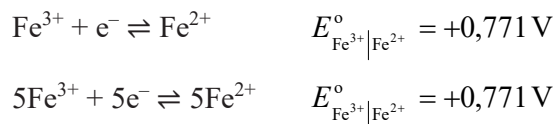


$$E_{\text{ќелија}}^\circ = E_{\text{катода}}^\circ - E_{\text{анода}}^\circ = +0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +1,1 \text{ V}$$

Кај галванска ќелија на катодата спонтано се одвива процес на редукција, додека на анодата процес на оксидација.

Пример 7.2:

Да се покаже дека кај некои процеси стандардниот електроден потенцијал е независен од количествата на реактанти и продукти прикажани со рамнотежна полуреакција. Како пример да се искористат следните полуреакции:

*Решение:*

За првата полуреакција Нернстовиот израз гласи:

$$E = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

За втората полуреакција Нернстовиот израз е:

$$\begin{aligned}E &= +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} \\ E &= 0,771 \text{ V} - \frac{5 \cdot 0,059 \text{ V}}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,771 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\end{aligned}$$

Пример 7.3:

Да се запишат Нернстовите равенки за секоја од полуреакциите:

- A. $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$
 B. $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$
 C. $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$
 D. $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 E. $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Решение:

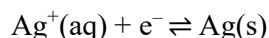
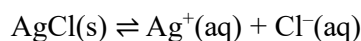
$$\text{A. } E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\text{B. } E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

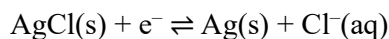
$$\text{C. } E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{[\text{Cr}^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

$$\text{D. } E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

- E. Оваа полуреакција го опишува однесувањето на сребрената електрода потопена во заситен раствор на AgCl. За да се обезбеди тоа, секогаш мора да има вишок од цврстата супстанца. Оваа реакција е збир на две реакции кои можат да се прикажат со равенките:



E е независен од количеството исталожен AgCl сè додека тој е присутен во цврста состојба за да го одржи растворот заситен.



$$E = E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \log[\text{Cl}^-]$$

Пример 7.4:

Во една галванска ќелија се одвиваат полуреакции запишани со равенките:



Електроди во оваа ќелија се Ag(s) и Cu(s).

- A. Да се објасни која електрода ќе биде катода, а која анода.
- B. Дали потенцијалот на ќелијата ќе се зголеми, намали или нема да се измени, ако во ќелијата настанат следните промени:
- 1) во полукелијата со бакарната електрода ќе се додаде $\text{NH}_3(\text{aq})$,
 - 2) во полукелијата со сребрена електрода ќе се додаде $\text{NaCl}(\text{s})$,
 - 3) во двете полукелии ќе се додава вода сè додека волуменот на растворот двојно не се зголеми,
 - 4) сребрената електрода ќе се замени со платинска електрода.

Решение:

- A. Во галванската ќелија ќе има спонтано течење на струја. На катодата ќе се одвива редукција, а на анодата оксидација. Врз основа на стандардните редокс-потенцијали на двата редокс-пара кои учествуваат во ќелијата, може да се забележи дека сребрената електрода има поголем редокс-потенцијал и затоа таа ќе се однесува како катода, а бакарната како анода.
- B. Потенцијалот на ќелијата се пресметува со помош на изразот:

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$$

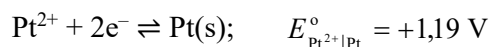
- 1) Ако во полукелијата со бакарната електрода се додаде $\text{NH}_3(\text{aq})$, Cu^{2+} ќе реагира со NH_3 , при што ќе дојде до образување на комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$, $c(\text{Cu}^{2+})$ ќе се намали, $E_{\text{лева}}$ ќе се намали, $E_{\text{ќелија}}$ ќе се зголеми.

$$E_{\text{лева}} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

- 2) Ако во полукелијата со сребрена електрода се додаде $\text{NaCl}(\text{s})$, Ag^+ ќе реагира со Cl^- , при што ќе дојде до образување на талог AgCl , $c(\text{Ag}^+)$ ќе се намали, $E_{\text{десна}}$ ќе се намали, $E_{\text{ќелија}}$ ќе се намали.

$$E_{\text{десна}} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

- 3) Разредувањето нема да влијае врз потенцијалот на ќелијата зашто во Нернстовите изрази фигурира односот на концентрациите. Ако се разреди еден редокс-пар, исто толку ќе се разреди и другиот, па вкупниот потенцијал ќе остане непроменет.
- 4) Ако сребрената електрода се замени со платинска електрода, потенцијалот на ќелијата ќе се зголеми:



$$E_{\text{ќелија}}^\circ = E_{\text{катода}}^\circ - E_{\text{анода}}^\circ = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ = +0,799 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = +0,459 \text{ V}$$

$$E_{\text{ќелија}}^\circ = E_{\text{катода}}^\circ - E_{\text{анода}}^\circ = E_{\text{Pt}^{2+}|\text{Pt}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ = +1,19 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = +0,85 \text{ V}$$

Пример 7.5:

- A. Шематски да се запише галванската ќелија која е составена од полуелемент кој се состои од оловна електрода потопена во раствор на Pb^{2+} и полуелемент составен од бакарна електрода потопена во раствор на Cu^{2+} . Кој полуелемент ќе биде катода (десен), а кој анода (лев)?
- B. Да се напише сумарната равенка на реакцијата која се одвива во ќелијата. Да се смета дека концентрациите и на оловните и на бакарните јони се $0,10 \text{ mol/L}$. Стандардните електродни потенцијали на полуелементите се:

$$E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\circ} = -0,126 \text{ V} \text{ и } E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ V} .$$

Решение:

За составената ќелија да биде галванска, мора парот со поголем стандарден електроден потенцијал да биде делот од ќелијата во кој се одвива реакцијата на редукција (десен полуелемент), додека другиот пар треба да биде делот во кој се одвива реакцијата на оксидација (лев полуелемент). Според тоа:



Пример 7.6:

Треба да се состави ќелија во која ќе се одвива спонтан процес, без да се приложува електрична енергија однадвор. На располагање се магнезиумова лента (електрода), раствор на магнезиум хлорид со концентрација од $0,10 \text{ mol/L}$, раствор кој содржи FeCl_2 и FeCl_3 со концентрација од $0,10$ и $0,20 \text{ mol/L}$, соодветно, како и платинска електрода. На кој начин треба да се конструира ќелијата?

- A. Да се запишат полуреакциите кои се одвиваат спонтано и сумарната реакција.
- B. Со скица да се прикаже изгледот на ќелијата, како и нејзиниот шематски запис. Стандардните електродни потенцијали се:

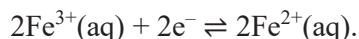
$$E_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^{\circ} = -2,363 \text{ V} \text{ и } E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,771 \text{ V}$$

Решение:

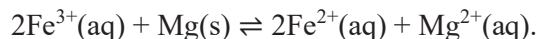
- A. Од вредностите за стандардните електродни потенцијали следува:



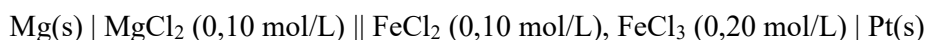
За да биде ист бројот на разменети електрони кај двете полуреакции, за десниот полуелемент равенката треба да се запише како:



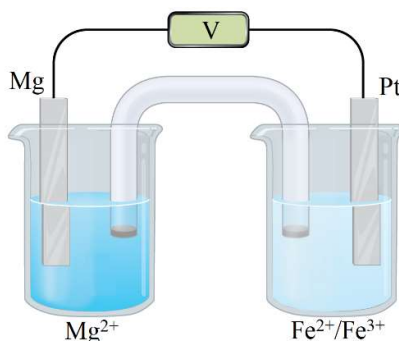
Сумарна равенка на реакцијата ќе биде:



В. Шематски приказ:



Скица:



Пример 7.7:

Да се прикаже шематски запис, како и равенки на полуреакциите кои се одвиваат во левата и десната полукелија, за процесот прикажан со следната сумарна равенка на реакцијата: $2\text{Cr}(\text{s}) + 3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Cu}(\text{s})$.

Решение:

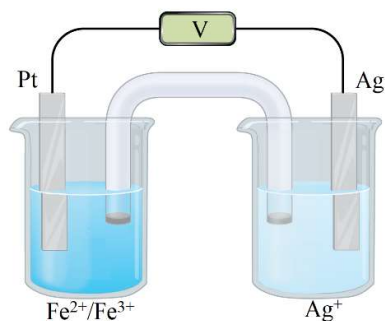
$2\text{Cr}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-}$, процес на оксидација, анода, лев полуелемент.

$3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-} \rightleftharpoons 3\text{Cu}(\text{s})$, процес на редукција, катода, десен полуелемент.

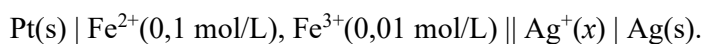
Шематски приказ: $\text{Cr}(\text{s}) \mid \text{Cr}^{3+}(\text{aq}), (x \text{ mol/L}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}), (y \text{ mol/L}) \mid \text{Cu}(\text{s})$.

Пример 7.8:

Нека е даден еден електрохемиски елемент како на сликата. Левиот полуелемент е составен од платинска електрода потопена во раствор кој содржи Fe^{2+} и Fe^{3+} со концентрации од 0,10 и 0,01 mol/L, соодветно. Десниот полуелемент се состои од сребрена електрода потопена во раствор кој содржи сребрени јони. Ако измерениот потенцијал на ќелијата изнесува -217 mV , колкава е концентрацијата на Ag^{+} ? Стандардните електродни потенцијали на левиот и десниот полуелемент се $+0,771 \text{ V}$ и $+0,799 \text{ V}$, соодветно.



Шематски, овој електрохемиски елемент може да се запише како:



Решение:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$E^{\circ}_{\text{лева}} = +0,771 \text{ V}$$

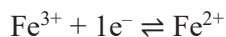
$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$E^{\circ}_{\text{десна}} = +0,799 \text{ V}$$

$$E = -217 \text{ mV}$$

$$c(\text{Ag}^+) = ?$$

Според електродниот потенцијал на електрохемискиот елемент, кој е помал од нула ($E < 0$), може да се заклучи дека реакцијата се одвива со струја доведена однадвор, односно електрохемискиот елемент е електролитичка, а не галванска ќелија. Така равенките на полуреакциите се:



$$E = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}}$$

Од Нернстовата равенка:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox}|\text{Red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox}|\text{Red}} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}} = \left[E^{\circ}_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]} \right] - \left[E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right]$$

$$-0,217 \text{ V} = +0,799 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} - 0,771 \text{ V} + 0,0592 \text{ V} \log \frac{0,10 \text{ mol/L}}{0,01 \text{ mol/L}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Пример 7.9:

Еден електрохемиски елемент е составен така што левата ќелија се состои од раствор на кадмиум нитрат со концентрација од 0,02 mol/L, во него е потопена кадмиумова прачка, а десната ќелија се состои од сребрена прачка потопена во раствор на сребро нитрат со концентрација од 0,50 mol/L. Дали вака составениот елемент е галвански? Да се напише равенка за сумарната реакција која се одвива спонтано. Стандардните електродни потенцијали се: $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ = +0,799 \text{ V}$ и $E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\circ = -0,402 \text{ V}$, соодветно.

Решение:

$$\begin{aligned} c(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2) &= 0,02 \text{ mol/L} & E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ &= +0,799 \text{ V} \\ c(\text{AgNO}_3) &= 0,50 \text{ mol/L} & E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\circ &= -0,402 \text{ V} \\ E &= ? \end{aligned}$$

За да се утврди дали станува збор за галванска или електролитичка ќелија, потребно е да се определи електродниот потенцијал на елементот.



$$E = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}}$$

Од Нернстовата равенка:

$$E = E_{\text{Ox}|\text{Red}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E = E_{\text{Ox}|\text{Red}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}} = \left[E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]} \right] - \left[E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cd}]}{[\text{Cd}^{2+}]} \right]$$

$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} - E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\circ + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

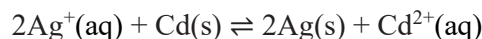
$$E = +0,799 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log \frac{1}{0,5 \text{ mol/L}} - (-0,402 \text{ V}) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,02 \text{ mol/L}}$$

$$E = +1,233 \text{ V}$$

$E > 0 \rightarrow$ електрохемиската ќелија е галвански елемент.

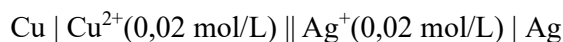
Бројот на електрони не е еднаков во двете полуреакции, а во сумарната реакција бројот на разменети електрони мора да е еднаков. Затоа пред да се запише равенката за сумарната реакција, првата полуреакција ќе се помножи со два и ќе се добие:

$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s})$. Според тоа, равенката на сумарната реакција која ќе се одвива спонтано ќе гласи:



Пример 7.10:

Да се пресметаат термодинамичкиот потенцијал на електрохемиската ќелија и промената на слободната енергија на реакцијата која се одвива во ќелијата,



ако се дадени:



Решение:

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = +0,799 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{0,02} = +0,6984 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = +0,337 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,02} = +0,2867 \text{ V}$$

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = +0,6984 \text{ V} - 0,2867 \text{ V} = +0,412 \text{ V}$$

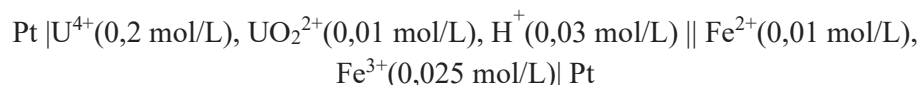
Сумарната равенка на реакцијата е: $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}(\text{s})$.

Промената на Гипсовата енергија, ΔG , за реакцијата е:

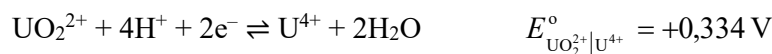
$$\Delta G = -nFE_{\text{ќелија}} = -2 \cdot 96,485 \text{ C/mol} \cdot 0,412 \text{ V} = -79,5 \text{ J/mol}$$

Пример 7.11:

Да се пресмета потенцијалот на ќелијата и да се посочи реакцијата која спонтано се одвива доколку ќелијата е директно поврзана со волтметар.



Двете полурекации се:



Решение:

Полуреакциите на електродите се:

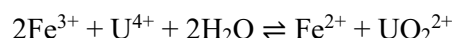
$$E_{\text{десна}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{0,01}{0,025} = +0,7946 \text{ V}$$

$$E_{\text{лева}} = E_{\text{UO}_2^{2+}|\text{U}^{4+}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{лева}} = +0,334 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0,2}{0,01 \cdot (0,03)^4} = +0,1204 \text{ V}$$

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}} = +0,7946 \text{ V} - 0,1204 \text{ V} = +0,674 \text{ V}$$

Сумарната равенка на реакцијата е:



Пример 7.12:

Да се пресмета потенцијалот на ќелијата зададена со шемата:



Двете полуреакции се:



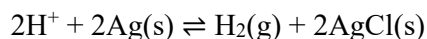
Решение:

$$E_{\text{десна}} = 0,0000 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} = 0,0000 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0,8}{(0,02)^2} = -0,0977 \text{ V}$$

$$E_{\text{лева}} = 0,2224 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log [\text{Cl}^-] = +0,2224 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log 0,02 = +0,3226 \text{ V}$$

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}} = -0,0977 \text{ V} - 0,3226 \text{ V} = -0,4203 \text{ V}$$

Негативниот предзнак укажува дека реакцијата во ќелијата не е спонтана:



За да се одвива оваа реакција, треба да се примени надворешен напон и да се образува електролитичка ќелија.

Пример 7.13:

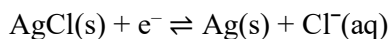
Да се пресмета потенцијалот на сребро-среброхлоридната електрода на 25 °C, доколку концентрацијата на хлоридните јони е 0,01 mol/L, а стандардниот редокс-потенцијал на оваа електрода е 0,2224 V.

Решение:

$$c(\text{Cl}^-) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = +0,2224 \text{ V}$$

$$E = ?$$



$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Ag}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \text{ V} \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = +0,2224 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log 0,01$$

$$E = +0,3408 \text{ V}$$

Пример 7.14:

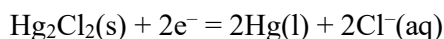
Колку изнесува потенцијалот на заситената каломелова електрода ако се знае дека концентрацијата на калиум хлоридот во заситен раствор при 25 °C е 4,18 mol/L, а стандардниот електроден потенцијал на електродата е +0,268 V?

Решение:

$$c(\text{KCl}) = 4,18 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\circ} = +0,268 \text{ V}$$

$$E = ?$$



$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Hg}] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}$$

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,0592 \text{ V} \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = +0,268 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log 4,18$$

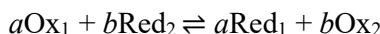
$$E = +0,231 \text{ V}$$

7.1. Електроден потенцијал на смеса од два редокс-пара

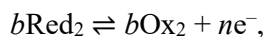
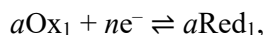
При реакција на два редокс-пара, $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$, можни се два случаја и тоа:

- Ox_1 и Red_2 да не се во еквивалентни количества и тогаш електродниот потенцијал E се пресметува преку редокс-парот што е во вишок.
- Ox_1 и Red_2 да се во еквивалентни количества и тогаш електродниот потенцијал E се пресметува од E° на двата редокс-пара.

Пример: За општа реакција од типот:



каде што реактантите реагираат во еквивалентни количества, а двете полуреакции се:



електродните потенцијали на двете полуреакции ќе бидат меѓусебно еднакви и се означуваат со E .

За полуреакцијата: $aOx_1 + ne^- \rightleftharpoons aRed_1$

$$E = E_1^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_1]^a}{[Ox_1]^a} = E_1^\circ - \frac{a \cdot 0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} / a$$

$$\frac{E}{a} = \frac{E_1^\circ}{a} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]}$$

За полуреакцијата: $bOx_2 + ne^- \rightleftharpoons bRed_2$

$$E = E_2^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_2]^b}{[Ox_2]^b} = E_2^\circ - \frac{b \cdot 0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} / b$$

$$\frac{E}{b} = \frac{E_2^\circ}{b} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

Со собирање на електродните потенцијали на двете полуреакции се добива:

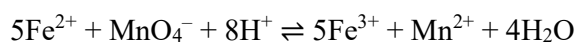
$$\frac{E}{a} + \frac{E}{b} = \frac{E_1^\circ}{a} + \frac{E_2^\circ}{b} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$\frac{E}{a} + \frac{E}{b} = \frac{E_1^\circ}{a} + \frac{E_2^\circ}{b} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \cdot \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$\frac{E}{a} + \frac{E}{b} = \frac{E_1^\circ}{a} + \frac{E_2^\circ}{b} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log 1$$

$$\begin{aligned} \frac{E}{a} + \frac{E}{b} &= \frac{E_1^\circ}{a} + \frac{E_2^\circ}{b} \\ \frac{bE + aE}{ab} &= \frac{bE_1^\circ + aE_2^\circ}{ab} \\ E(a+b) &= bE_1^\circ + aE_2^\circ \\ E &= \frac{bE_1^\circ + aE_2^\circ}{a+b} \end{aligned}$$

Забелешка: Ако во редокс-реакцијата, во која двата редокс-пара реагираат во еднакви количества, дополнително учествуваат и водородни јони, електродниот потенцијал ќе зависи и од нивната концентрација. На пример:



$$E = \frac{bE_1^\circ + aE_2^\circ}{a+b}$$

$$E = \frac{E_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})}^\circ + 5 \cdot E_{(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+})}^\circ}{6} - \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

Пример 7.15:

Да се пресмета стандардниот потенцијал на растворот што се добива ако на 100 mL раствор на Sn^{2+} со концентрација 0,05 mol/L се додадат различни волумени на Ce^{4+} со концентрација 0,05 mol/L.

A. $V(\text{Ce}^{4+}) = 90 \text{ mL}$

B. $V(\text{Ce}^{4+}) = 200 \text{ mL}$

$$E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\circ = +0,151 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^\circ = +1,440 \text{ V}$$

Решение:

$$V(\text{Sn}^{2+}) = 100 \text{ mL}$$

$$c(\text{Sn}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ce}^{4+}) = 0,05 \text{ mol/L}$$

A. $V(\text{Ce}^{4+}) = 90 \text{ mL}$

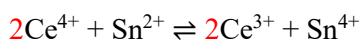
B. $V(\text{Ce}^{4+}) = 200 \text{ mL}$

Равенките на двете полуреакции се дадени со:

$$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\circ = +0,151 \text{ V}$$



а сумарната равенка за реакцијата е:



И во двата случаја треба да се пресметаат почетните количества на реактантите и да се види дали некој од учесниците е во вишок.

$$A. \quad n(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+}) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,09 \text{ L} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn}^{2+}) = c(\text{Sn}^{2+}) \cdot V(\text{Sn}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn}^{2+}) / n(\text{Ce}^{4+}) = 1/2$$

$$\rightarrow n(\text{Sn}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Ce}^{4+}) = \frac{1}{2} \cdot 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn}^{2+})_{\text{вишок}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$\rightarrow E$ ќе се пресмета од редокс парот којшто е во вишок: $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$.



$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{n(\text{Sn}^{2+})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,19 \text{ L}} = 1,447 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{n(\text{Sn}^{2+})_{\text{за реакција}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,19 \text{ L}} = 1,184 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1,447 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}{1,184 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}} = +0,148 \text{ V}$$

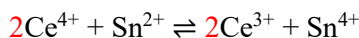
$$B. \quad n(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+}) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,2 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn}^{2+}) = c(\text{Sn}^{2+}) \cdot V(\text{Sn}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn}^{2+}) / n(\text{Ce}^{4+}) = 1/2$$

$$\rightarrow n(\text{Sn}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Ce}^{4+}) = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

И двата реактанта реагираат во еднакви стехиометриски количества.



$$E = \frac{bE_1^{\circ} + aE_2^{\circ}}{a + b}$$

$$E = \frac{2E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\circ}}{2 + 1}$$

$$E = \frac{2 \cdot 0,151 \text{ V} + 1,440 \text{ V}}{3} = +0,581 \text{ V}$$

7.2. Влијание на јонската сила врз E

За полуреакцијата прикажана со равенката $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, важи Нернстовиот израз во кој фигурираат активитетите.

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})}$$

$$a = y \cdot c$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{y(\text{Red}) \cdot c(\text{Red})}{y(\text{Ox}) \cdot c(\text{Ox})}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \left[\log \frac{y(\text{Red})}{y(\text{Ox})} + \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})} \right]$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{y(\text{Red})}{y(\text{Ox})} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}$$

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{y(\text{Red})}{y(\text{Ox})}$$

$$E = E^{\circ'} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}$$

$E^{\circ'}$ е условен електроден потенцијал кој зависи од јонската сила на растворот. Влијанието на јонската сила врз електродниот потенцијал е многу мало.

Пример 7.16:

Да се пресмета условниот електроден потенцијал за редокс-парот $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = 0,770 \text{ V}$) ако $I = 0,1 \text{ mol/L}$. Коэффициентите на активитет за Fe^{3+} и Fe^{2+} кога $I = 0,1 \text{ mol/L}$ имаат вредност од 0,18 и 0,4, соодветно.

Решение:

За $I = 0,1 \text{ mol/L}$, $y(\text{Fe}^{3+}) = 0,18$, $y(\text{Fe}^{2+}) = 0,4$.

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{y(\text{Fe}^{2+})}{y(\text{Fe}^{3+})}$$

$$E^{\circ'} = +0,770 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log \frac{0,4}{0,18} = +0,75 \text{ V}$$

7.3. Влијание на pH врз E

За полуреакцијата запишана со равенката $\text{Ox} + m\text{H}^+ + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$, во Нернстовиот израз мора да биде вклучена и концентрацијата на водородните јони:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}] \cdot [\text{H}^+]^m}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \left[\log \frac{1}{[\text{H}^+]^m} + \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right]$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^m} - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^m}$$

$$E = E^{\circ'} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

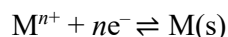
$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^m} = E^\circ + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log [\text{H}^+]^m = E^\circ + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot m \cdot \log [\text{H}^+]$$

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot m \cdot \text{pH}$$

Промената на pH предизвикува релативно голема промена на електродниот потенцијал на редокс-паровите, што може да предизвика промена на насоката на реакцијата.

7.4. Влијание на реакции на градење комплекси врз E

Супстанците кои градат комплекси со компонентите од редокс-парот ја намалуваат нивната концентрација, а тоа влијае за намалување на електродниот потенцијал на соодветниот редокс-пар. Металните јони од следната полуреакција можат да стапуваат и во споредни реакции во присуство на одредени лиганди.



Во присуство на лиганд (L) металот може да гради комплекси ML , ML_2 , ..., ML_n , а $c(\text{M})$ може да се претстави со равенката за баланс на маса:

$$c(\text{M}) = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n]$$

$$c(\text{M}) = [\text{M}] + \beta_1 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{M}] \cdot [\text{L}]^n$$

$$c(\text{M}) = [\text{M}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\text{L}] + \beta_2 \cdot [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n \cdot [\text{L}]^n)$$

Рамнотежната концентрација на металот [M] може да се претстави како дел (α) од вкупната концентрација $c(M)$.

$$\alpha(M) = \frac{[M]}{c(M)} \quad \rightarrow \quad [M] = \alpha(M) \cdot c(M)$$

Со замена на ова равенство во Нернстовиот израз се добива:

$$E = E_{M^{n+}|M}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E = E_{M^{n+}|M}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{\alpha(M^{n+}) \cdot c(M^{n+})}$$

$$E = E_{M^{n+}|M}^{\circ} - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \left(\log \frac{1}{\alpha(M^{n+})} + \log \frac{1}{c(M^{n+})} \right)$$

$$E = E_{M^{n+}|M}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{\alpha(M^{n+})} - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{c(M^{n+})}$$

$$E_{M^{n+}|M}^{\circ'} = E_{M^{n+}|M}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{\alpha(M^{n+})}$$

$$E = E_{M^{n+}|M}^{\circ'} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{1}{c(M^{n+})}$$

$E^{\circ'}$ е условен (формален) електроден потенцијал.

Бидејќи $\alpha(M^{n+}) < 1$, со врзување во комплекс оксидационата состојба на металниот јон се намалува, а редукционата способност на металот расте. За општ случај важи:
 $M_{Ox} + n e^{-} \rightleftharpoons M_{Red}$.

$$[M_{Ox}] = \alpha(M_{Ox}) \cdot c(M_{Ox})$$

$$[M_{Red}] = \alpha(M_{Red}) \cdot c(M_{Red})$$

$$E = E_{M_{Ox}|M_{Red}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{\alpha(M_{Red})}{\alpha(M_{Ox})} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[M_{Red}]}{[M_{Ox}]}$$

$$E_{M_{Ox}|M_{Red}}^{\circ'} = E_{M_{Ox}|M_{Red}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{\alpha(M_{Red})}{\alpha(M_{Ox})}$$

$$E = E_{M_{Ox}|M_{Red}}^{\circ'} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[M_{Red}]}{[M_{Ox}]}$$

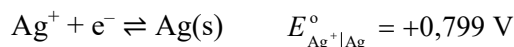
7.5. Влијание на таложењето врз E

Ако во раствор кој содржи некој редокс-пар се додаде супстанца која се таложи со некоја од компонентите на редокс-парот, концентрацијата на таа компонента во растворот ќе се намали, а со тоа се менува и електродниот потенцијал на системот.

Пример 7.17:

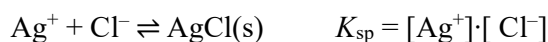
Да се пресмета електродниот потенцијал на сребрената електрода во раствор на NaCl со концентрација 0,050 mol/L ако $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ = +0,799 \text{ V}$ и $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1,82 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Решение:



$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

При додавање на Cl^- во растворот ќе се таложи AgCl и $[\text{Ag}^+]$ ќе се намали.

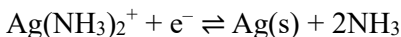


$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,05 \text{ mol/L}} = 3,64 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{3,64 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}} = +0,299 \text{ V}$$

Пример 7.18:

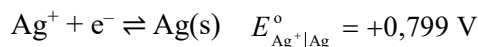
Да се пресмета електродниот потенцијал за полуреакцијата:



ако $c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/L}$ и $\beta_2 = 10^{7,4} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.

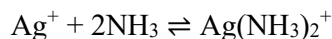
Решение:

Повторно се тргнува од полуреакцијата на редокс-парот $\text{Ag}^+|\text{Ag}$:



$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

каде што непозната е само $[\text{Ag}^+]$. Таа може да се добие од константата на образување на комплексот:



$$\beta_2 = \frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)}$$

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2 \cdot c^2(\text{NH}_3)}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{\beta_2 \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$E = +0,799 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{10^{7,4} \cdot 1^2}{1} = +0,3628 \text{ V}$$

Пример 7.19:

Да се пресмета условниот електроден потенцијал на редокс-парот $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ во присуство на вишок на EDTA која со Fe^{3+} гради комплекси FeY^- ($K(\text{FeY}^-) = 10^{25,1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$), а со Fe^{2+} комплекс FeY^{2-} ($K(\text{FeY}^{2-}) = 10^{14,3} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$).

Решение:

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,771 \text{ V}$$

$$E^{o'} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{\alpha(\text{Fe}^{2+})}{\alpha(\text{Fe}^{3+})}$$

$$\alpha(\text{Fe}^{3+}) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{L}]} = \frac{1}{1 + 10^{25,1} \cdot [\text{Y}^{4-}]} \approx \frac{1}{10^{25,1}}$$

$$\alpha(\text{Fe}^{2+}) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{L}]} = \frac{1}{1 + 10^{14,3} \cdot [\text{Y}^{4-}]} \approx \frac{1}{10^{14,3}}$$

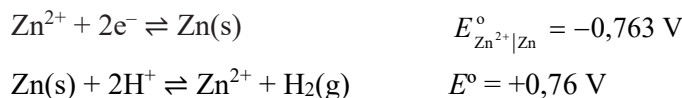
$$E^{o'} = 0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{10^{25,1}}{10^{14,3}} = +0,13 \text{ V}$$

Пример 7.20:

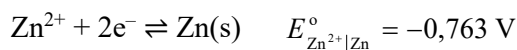
Да се пресмета потенцијалот на цинкова електрода потопена во:

- раствор на $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ со концентрација $0,06 \text{ mol/L}$,
- раствор на NaOH со концентрација $0,01 \text{ mol/L}$ и заситен со $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $K_{\text{sp}} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.
- раствор на $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ со концентрација $0,01 \text{ mol/L}$ и раствор на NH_3 со концентрација $0,25 \text{ mol/L}$ (β_4 за $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 7,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-4} \text{ L}^4$),
- раствор во кој $c(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,0445 \text{ mol/L}$ и $\text{pH} = 9$.

Дополнително се дадени следните стандардни потенцијали:

*Решение:*

Во првите три случаи (под А, В и С) треба да се тргне од Нернстовиот израз за полуреакцијата:



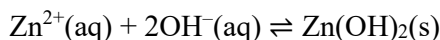
$$E = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

- A. Во овој случај цинковата електрода е потопена во раствор на $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, па според тоа е:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,06 \text{ mol/L}$$

$$E = -0,763 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{0,06} = -0,799 \text{ V}$$

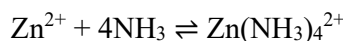
- B. Во овој случај Zn^{2+} учествува во споредна реакција на образување талог, па при пресметката на концентрацијата на Zn^{2+} треба да се земе предвид и рамнотежата:



$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^{-}]^2}$$

$$E = -0,763 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{OH}^{-}]^2}{K_{\text{sp}}} = -0,763 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{(0,01)^2}{3 \cdot 10^{-16}} = -1,103 \text{ V}$$

- C. Во овој случај Zn^{2+} учествува во споредна реакција на образување комплекс, па при пресметката на концентрацијата на Zn^{2+} треба да се земе предвид и рамнотежата запишана со равенката:

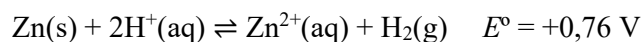


$$\beta_4 = \frac{c[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)}$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{c[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 \cdot c^4(\text{NH}_3)} = \frac{0,01 \text{ mol/L}}{7,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-4} \text{ L}^4 \cdot (0,25 \text{ mol/L})^4} = 3,368 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$E = -0,763 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{3,368 \cdot 10^{-9}} = -1,013 \text{ V}$$

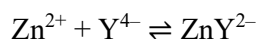
- D. Во овој случај основната реакција којашто се одвива е:



$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^2}$$

Zn^{2+} дополнително учествува и во споредни реакции со EDTA. Според тоа изразот за пресметување на електродниот потенцијал е:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \alpha(Zn^{2+}) - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[H^+]^2}$$



$$\alpha(Zn^{2+}) = \frac{1}{1 + \beta \cdot [L]} = \frac{1}{1 + 10^{25,1} \cdot 0,0445} = 1,78 \cdot 10^{-24}$$

$$E = +0,76 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log 1,78 \cdot 10^{-24} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{5 \cdot 10^{-3}}{(1 \cdot 10^{-9})^2} = +1,262 \text{ V}$$

Пример 7.21:

Наведениот шематски приказ за полуреакциите, го опишува едниот полуелемент при составувањето на галванската ќелија, а другиот полуелемент е стандардна водородна електрода (SHE). Да се пресмета потенцијалот на ќелијата и да се определи која електрода ќе биде катода.

- A. $Cu|Cu^{2+}$ (0,0897 mol/L)
- B. $Cu|CuI$ (заситен), KI (0,0922 mol/L)
- C. Pt, H_2 (0,984 atm), HCl ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L)
- D. Pt, Fe^{3+} (0,0906 mol/L), Fe^{2+} (0,1628 mol/L)
- E. $Ag|Ag(CN)_2^-$ (0,0827 mol/L), KCN (0,0699 mol/L)

Дополнително се дадени стандардните потенцијали на следните полуреакции:



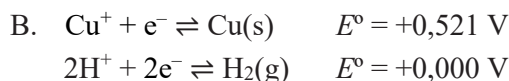
Решение:

За да се предвиди дали електродата ќе се однесува како катода или анода, треба да се пресмета електродниот потенцијал на секој полуелемент и да се види дали добиената вредност е позитивна или негативна. Ако се добие позитивен резултат за електродниот потенцијал, електродата ќе се однесува како катода, а ако се добие негативен резултат, електродата ќе се однесува како анода.

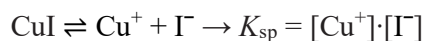
- A. $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $E^{\circ} = +0,337 \text{ V}$
 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $E^{\circ} = +0,000 \text{ V}$

$$E_{Cu^{2+}|Cu} = +0,337 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,0897} = +0,3061 \text{ V}$$

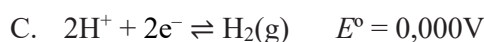
$E_{Cu^{2+}|Cu} > E_{SHE} \Rightarrow \mathbf{Cu(s)}$ е катода, спонтано се одвива редукција.



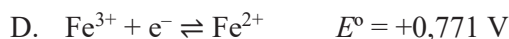
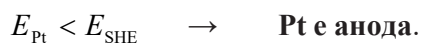
$$E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Cu}^+]}$$



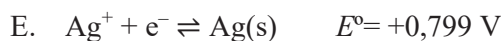
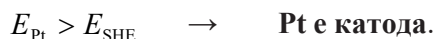
$$E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{sp}}} = +0,521 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{0,0922}{1 \cdot 10^{-12}} = +0,126 \text{ V}$$



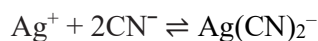
$$E_{\text{Pt}} = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} = 0,000 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{0,984}{10^{-8}} = -0,236 \text{ V}$$



$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{0,1628}{0,0906} = -0,756 \text{ V}$$



$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$



$$\beta_2 = \frac{c[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)}$$

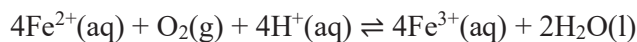
$$c(\text{Ag}^+) = \frac{c[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{\beta_2 \cdot c^2(\text{CN}^-)} = \frac{0,0827 \text{ mol/L}}{10^{20,48} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \cdot (0,0699 \text{ mol/L})^2} = 5,604 \cdot 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = +0,799 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log \frac{1}{5,604 \cdot 10^{-20} \text{ mol/L}} = -0,3368 \text{ V}$$



Пример 7.22:

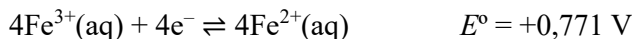
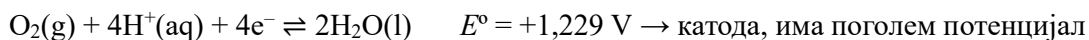
Да се пресмета електродниот потенцијал, при 25 °C, за редокс-системот претставен со равенката:



A. При стандардни услови.

B. Кога $[\text{Fe}^{2+}] = 1,3 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/L}$, $p(\text{O}_2) = 0,5 \text{ atm}$ и $\text{pH} = 3,5$.

Полуреакциите се:



Решение:

$$\text{A. } E^\circ_{\text{келија}} = E^\circ_{\text{редукција}} - E^\circ_{\text{оксидација}} = E^\circ_{\text{катода}} - E^\circ_{\text{анода}} = +1,229 \text{ V} - 0,771 \text{ V} = +0,458 \text{ V}$$

$$\text{B. } E_{\text{катода}} = +1,229 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{p(\text{O}_2) \cdot [\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{катода}} = +1,229 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{0,5 \cdot (10^{-3,5})^4} = +1,173 \text{ V}$$

$$E_{\text{анода}} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{анода}} = +0,771 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1,3}{0,1} = +0,733 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{келија}} = E^\circ_{\text{редукција}} - E^\circ_{\text{оксидација}} = E^\circ_{\text{катода}} - E^\circ_{\text{анода}}$$

$$E^\circ_{\text{келија}} = +1,173 \text{ V} - 0,733 \text{ V} = +0,440 \text{ V}$$

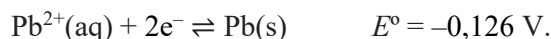
Пример 7.23:

Електродниот потенцијал на ќелијата:



изнесува $-0,183 \text{ V}$. Да се пресмета $K_{\text{сп}}$ за PbSO_4 ако $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$.

Решение:



$$E_{\text{лева}} = -0,126 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]} = -0,126 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log 0,01$$

$$E_{\text{десна}} = -0,126 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]} = -0,126 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$

$$E_{\text{келија}} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}}$$

$$E_{\text{ќелија}} = -0,126 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] - \left(-0,126 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log 0,01 \right)$$

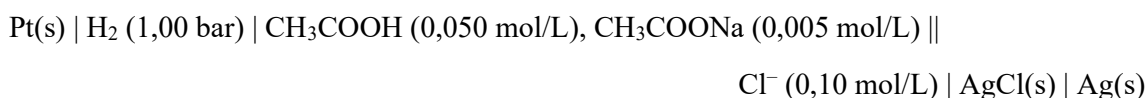
$$-0,183 \text{ V} = -0,126 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] - \left(-0,126 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log 0,01 \right)$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (0,01 \text{ mol/L}) = 6,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Пример 7. 24:

Дадена електрохемиска ќелија е конструирана за да се определи константата на дисоцијација на оцетна киселина. Шематски, ќелијата може да се прикаже како:



Електродниот потенцијал на ќелијата е $+0,503 \text{ V}$, а $E^\circ(\text{AgCl}|\text{Ag}^+) = +0,222 \text{ V}$. Со помош на податоците од шемата да се определи вредноста на K_a .

Решение:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,050 \text{ mol/L} \quad p(\text{H}_2) = 1,00 \text{ bar}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,005 \text{ mol/L} \quad c(\text{Cl}^-) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{ќелија}} = +0,503 \text{ V} \quad E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^\circ = +0,2224 \text{ V}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

Во десната и левата полуќелија постојат рамнотежите:

- Десен полуелемент: $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.
- Лев полуелемент: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Овие рамнотежи не се дел од вкупната електрохемиска реакција. Електрохемиските реакции кои настануваат во секоја од ќелиите можат да се прикажат како:

- десен полуелемент: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq}, 0,10 \text{ mol/L}) \quad E^\circ = +0,2224 \text{ V}$
- лев полуелемент: $2\text{H}^+(\text{aq}, x \text{ mol/L}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}, 1,00 \text{ bar}) \quad E^\circ = +0,0000 \text{ V}$

Нернстовата равенка за електрохемиската ќелија е:

$$E = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}}$$

$$E = (+0,2224 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log[\text{Cl}^-]) - \left(+0,0000 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$+0,503 \text{ V} = (0,2224 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log[0,10]) - \left(+0,0000 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

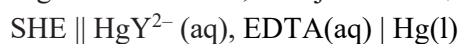
$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Врз основа на оваа концентрација, за H^+ може да се процени константата за киселинско-базната реакција која е во рамнотежа во левата полуќелија:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0,005 \text{ mol/L}) \cdot (1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})}{(0,050 \text{ mol/L})} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Пример 7.25:

Дадена галванска ќелија е конструирана за да се определи константата на формирање на комплексот HgY^{2-} . Во десната полуќелија има раствор од 0,500 mmol Hg^{2+} и 2,00 mmol EDTA во 0,100 L раствор пуфериран на $pH = 6,00$, а левата е стандардна водородна електрода. Потенцијалот на ќелијата има вредност +0,342 V, а стандардниот потенцијал на парот $Hg^{2+}|Hg$ е +0,852 V. Да се пресмета вредноста на константата на формирање на комплексот HgY^{2-} . Шематски, ќелијата може да се прикаже како:



Решение:

$$n(Hg^{2+}) = 0,500 \text{ mmol} \quad n(EDTA) = 2,00 \text{ mmol}$$

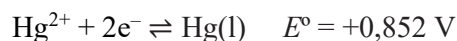
$$V(p-p) = 0,100 \text{ L}$$

$$E_{\text{ќелија}} = 0,342 \text{ V}$$

$$E_{Hg^{2+}|Hg}^{\circ} = +0,852 \text{ V}$$

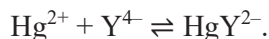
$$K(HgY^{2-}) = ?$$

Левата полуќелија е стандардна водородна електрода која има потенцијал +0,000 V. Во десната полуќелија, пак, живата се јавува во две оксидациони состојби. Според тоа, полуреакцијата може да се запише како:



$$E_{\text{десна}} = +0,852 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[Hg^{2+}]}$$

Во десната ќелија Hg^{2+} реагира со EDTA според равенката:



Бидејќи се очекува вредноста на K да е голема, се претпоставува дека сите Hg^{2+} ќе реагираат со EDTA и дека ќе се образува комплекс HgY^{2-} . Според тоа:

$$[HgY^{2-}] = \frac{0,500 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 0,00500 \text{ mol/L},$$

а остатокот од EDTA ќе има концентрација:

$$[EDTA] = \frac{(2,00 - 0,500) \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 0,0150 \text{ mol/L}.$$

Според тоа, десната полуќелија содржи 0,00500 mol/L HgY^{2-} , 0,0150 mol/L EDTA и мала непозната концентрација на Hg^{2+} . Константата на формирање на HgY^{2-} може да се запише како:

$$K = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot [\text{Y}^{4-}]},$$

каде што $[\text{EDTA}] = 0,0150 \text{ mol/L}$, $[\text{HgY}^{2-}] = 0,00500 \text{ mol/L}$, а $\alpha(\text{Y}^{4-})$ е делот од EDTA кој учествува во споредни реакции и со оглед на тоа дека растворот е пуфериран на $\text{pH} = 6$, $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Тоа значи дека, за да се пресмета K , потребно е да се определи и $[\text{Hg}^{2+}]$. Тоа може да се направи со примена на Нернстовиот израз:

$$E = +0,342 \text{ V} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лева}} = \left(+0,852 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) - 0,000 \text{ V}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 5,7 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$$

$$K = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

$$K = \frac{0,00500 \text{ mol/L}}{(5,7 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}) \cdot (1,8 \cdot 10^{-5}) \cdot (0,0150 \text{ mol/L})} = 3,2 \cdot 10^{21} \text{ L mol}^{-1}$$

Пример: 7.26:

Парче магнезиум со маса од 1,56 g се става во 100 mL раствор на AgNO_3 со концентрација 0,1 mol/L на 25 °C. Да се пресметаат концентрациите на Mg^{2+} и Ag^+ во растворот при постигање рамнотежа. Колкава маса од магнезиумот (24,305 g/mol) преостанала? Да се претпостави дека волуменот не се менува.

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ = +0,799 \text{ V} \quad E_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^\circ = -2,360 \text{ V}$$

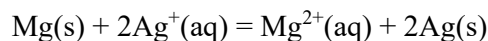
Решение:

$$m(\text{Mg}) = 1,56 \text{ g}$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 100 \text{ mL}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = ?; c(\text{Ag}^+) = ?; m(\text{Mg}) = ?$$



$$n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ag}^+) = 1 : 2$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{Ag}^+) = 0,005 \text{ mol}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0,050 \text{ mol/L}$$

$$E = E_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Mg}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}} = -2,360 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,05} = -2,3985 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]/\text{mol L}^{-1}}$$

$$E - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} = -0,0592 \text{ V} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]/\text{mol L}^{-1}}$$

$$-\frac{E - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ}}{0,0592 \text{ V}} = \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]/\text{mol L}^{-1}}$$

$$10^{\frac{E - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ}}{0,0592 \text{ V}}} = [\text{Ag}^+]/\text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{\frac{-2,3985 \text{ V} - 0,799 \text{ V}}{0,0592 \text{ V}}} \text{ mol/L} = 9,73 \cdot 10^{-55} \text{ mol/L}$$

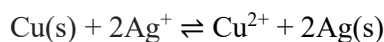
$$n(\text{Mg}^{2+}) = 0,005 \text{ mol}$$

$$m(\text{Mg})_{\text{изр.}} = n(\text{Mg}^{2+}) \cdot M(\text{Mg}) = 0,005 \text{ mol} \cdot 24,305 \text{ g/mol} = 0,1215 \text{ g}$$

$$m(\text{Mg})_{\text{останато}} = m(\text{Mg})_{\text{o}} - m(\text{Mg})_{\text{изр.}} = 1,56 \text{ g} - 0,1215 \text{ g} = 1,44 \text{ g}$$

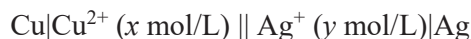
Пресметување на редокс-константа на рамнотежа

Равенката на редокс-реакцијата и константата на рамнотежа која се воспоставува кога парче бакар е потопено во раствор кој содржи AgNO_3 е:



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

Оваа реакција може да се одвива во галванска ќелија:



Нејзиниот потенцијал е: $E_{\text{ќелија}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$.

Како што се одвива реакцијата, концентрацијата на Cu^{2+} се зголемува, а на Ag^+ се намалува. Овие промени го прават потенцијалот на Cu попозитивен, а на Ag помалку позитивен. Нето-ефектот од овие промени е континуирано празнење на ќелијата, т.е. континуирано намалување на нејзиниот потенцијал. На крајот концентрациите на Cu^{2+} и Ag^+ ги достигнуваат своите рамнотежни вредности и струјата се прекинува.

При овие услови $E_{\text{ќелија}} = 0$, па при рамнотежа $E_{\text{ќелија}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0$.

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

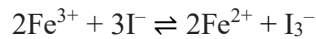
$$\frac{2 \cdot (E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ})}{0,0592 \text{ V}} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \log K$$

Во општ случај на 25 °C:

$$\log K = \frac{n \cdot E_{\text{ќелија}}^{\circ}}{0,0592 \text{ V}}$$

Пример 7.27:

Да се пресмета константата на рамнотежа за реакцијата запишана со редокс-равенката, ако се зададени стандардните потенцијали на полуреакциите.



Решение:

$$\log K = \frac{2 \cdot (E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{I}_3^{-}|\text{I}^{-}}^{\circ})}{0,0592 \text{ V}} = \frac{2 \cdot (+0,771 - 0,536) \text{ V}}{0,0592 \text{ V}} = 7,94$$

$$K = 10^{7,94} = 8,7 \cdot 10^7$$

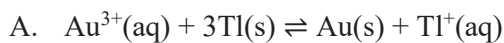
Пример 7.28:

Во одредена галванска ќелија, при 25 °C, се одвиваат полуреакциите зададени со редокс-равенките и соодветните стандардни електродни потенцијали:



- Да се запише сумарната равенка на реакцијата и да се пресмета стандардниот електроден потенцијал на ќелијата.
- Да се пресметаат ΔG° и K за реакцијата што настанува во ќелијата при 25 °C. $F = 96\,485 \text{ C/mol}$.
- На што укажува вредноста на константата на рамнотежа? Што означува нејзината голема бројчена вредност?

Решение:



$$E_{\text{ќелија}}^{\circ} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}} = E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^{\circ} - E_{\text{Tl}^{+}|\text{Tl}}^{\circ}$$

$$E_{\text{ќелија}}^{\circ} = +1,50 \text{ V} - (-0,34) \text{ V} = +1,84 \text{ V}$$

$$B. \Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{келија}}$$

$$\Delta G^{\circ} = -3 \cdot 96\,485 \text{ C/mol} \cdot 1,84 \text{ V} = -532\,597 \text{ J/mol}$$

$$\log K = \frac{n \cdot E^{\circ}_{\text{келија}}}{0,0592 \text{ V}} = \frac{3 \cdot 1,84 \text{ V}}{0,0592 \text{ V}} = 93,559$$

$$K = 3,62 \cdot 10^{93}$$

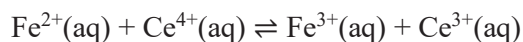
- C. Константата на рамнотежа укажува на комплетноста на реакцијата. Ако значително се изразени оксидационите односно редукционите особини на оксидансот и редукторот, соодветно, (и ако келијата има голема вредност за потенцијалот), таа ќе има голема бројчена вредност.

7.6. Оксидационо-редукциони титрации

Оксидационо-редукциони (или редокс) титрации се титрации кај кои реакцијата помеѓу аналитот и титрантот е оксидационо-редукциона. За да може да се процени една редокс-титрација, треба да е познат обликот на нејзината крива на титрација. За разлика од кривите на титрација кај киселинско-базни или комплексометриски реакции кои ја покажуваат промената на концентрацијата на H_3O^+ (како pH) или M^{n+} (pM) како функција од волуменот на титрантот, при редокс-титрациите е позгодно да се следи електрохемискиот потенцијал на даден редокс-пар како функција од волуменот на титрантот.

Пример 7.29:

Да се скицира крива на титрација ако 50 mL раствор на Fe^{2+} со концентрација 0,1 mol/L се титрираат со раствор на Ce^{4+} со концентрација 0,1 mol/L во кисела средина со $c(\text{HClO}_4) = 1 \text{ mol/L}$.



Константата на рамнотежа на оваа реакција е многу голема ($\sim 6 \cdot 10^{15}$), така што може да се претпостави дека аналитот и титрантот целосно ќе реагираат.



Решение:

Бидејќи титрацијата се одвива во кисела средина, во пресметките треба да се земат условните (формалните) електродни потенцијали. Од равенката на реакцијата може да се утврди дека двата реактанта реагираат во количествен однос 1:1, па според тоа е:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Ce}^{4+})$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+})$$

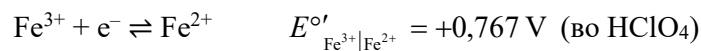
За да се постигне еквивалентната точка, потребно е $V(\text{Ce}^{4+}) = 50 \text{ mL}$.

Почетен потенцијал: На почетокот растворот содржи само Fe^{2+} .

Како резултат на оксидација на Fe^{2+} со кислородот од воздухот, најверојатно е присутно мало, но непознато количество Fe^{3+} . Во секој случај, нема доволно информации за пресметување на почетниот потенцијал.

Пред еквивалентната точка: Нека $V(\text{Ce}^{4+}) = 5 \text{ mL}$.

По додавање одреден волумен оксиданс се образува мерливо количество на Ce^{3+} и Fe^{3+} , но Fe^{2+} е во вишок, па според тоа електродниот потенцијал се пресметува преку редокс-парот кој е во вишок.



$$E = +0,767 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{вк.}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{Ce}^{4+}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) - c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+})}{V(\text{Fe}^{2+}) + V(\text{Ce}^{4+})}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L}) - (0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,005 \text{ L})}{0,055 \text{ L}} = 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{за реакција}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{n(\text{Ce}^{4+})}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+})}{V(\text{Fe}^{2+}) + V(\text{Ce}^{4+})} =$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,005 \text{ L}}{0,055 \text{ L}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$E = +0,767 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}{9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} = +0,711 \text{ V}$$

Во еквивалентната точка: $V(\text{Ce}^{4+}) = 50 \text{ mL}$, двата редокс-пара се во стехиометриски однос, па според тоа за пресметување на потенцијалот се користи изразот:

$$E = \frac{bE_1^{\circ} + aE_2^{\circ}}{a + b}$$

$$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} + E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\circ'}}{2} = \frac{+0,767 \text{ V} + 1,70 \text{ V}}{2} = +1,23 \text{ V}$$

По еквивалентната тачка: Нека $V(\text{Ce}^{4+}) = 60 \text{ mL}$, Ce^{4+} е во вишок, па според тоа електродниот потенцијал се пресметува од редокс-парот кој е во вишок.



$$E = +1,70 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{n(\text{Ce}^{4+})_{\text{за реакција}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})}{V(\text{Fe}^{2+}) + V(\text{Ce}^{4+})}$$

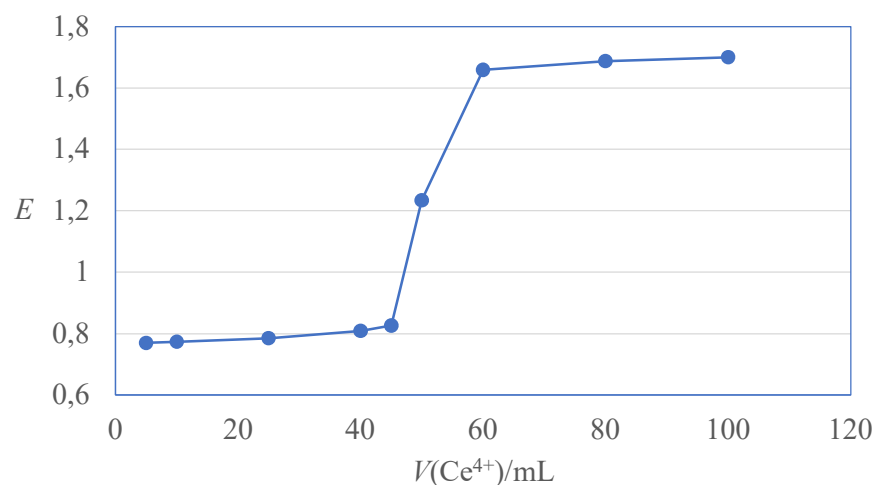
$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L}}{0,110 \text{ L}} = 4,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{n(\text{Ce}^{4+})_{\text{вишок}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{n(\text{Ce}^{4+})_{\text{вк.}} - n(\text{Ce}^{4+})_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{вкупно}}} = \frac{c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+}) - c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})}{V(\text{Fe}^{2+}) + V(\text{Ce}^{4+})}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,06 \text{ L}) - (0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L})}{0,110 \text{ L}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$E = +1,70 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{4,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}{9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} = +1,66 \text{ V}$$

Кривата на титрација може да се прикаже графички:



Пример 7.31:

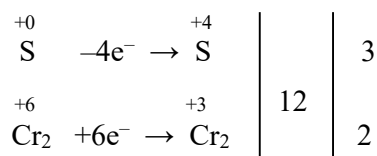
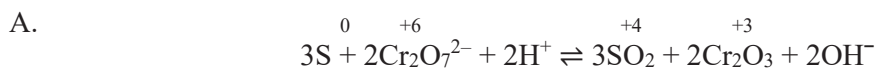
Концентрацијата на сулфур во некој примерок се определува со редокс-титрација. Проба од сулфур (32 g/mol) со маса од 5 g се титрира со стандарден раствор на $K_2Cr_2O_7$ со концентрација 0,1 mol/L во кисела средина во присуство на $HClO_4$ (1 mol/L). За постигнување на еквивалентната точка се потрошени 25 mL од растворот на $K_2Cr_2O_7$. Равенката на реакцијата е: $S + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightleftharpoons SO_2 + Cr_2O_3 + OH^-$.

- Да се израмни равенката со примена на електронска шема.
- Да се пресмета електродниот потенцијал во еквивалентната точка.
- Од табелата дадена подолу да се избере кој/кои индикатор/и ќе биде/ат најсоодветен/и за оваа титрација. Да се објасни како е дојдено до одговорот.

Индикатор	E° / V
Индиго тетрасулфонат	+0,36
Метиленско сино	+0,53
Дифениламин	+0,75
Дифениламин сулфонска киселина	+0,85
Три(2,2'-дипиридин)железо	+1,12
Фероин	+1,147
Три(5-нитро-1,10-фенантролин) железно	+1,25

Полуреакција	Потенцијал / V	Формален потенцијал / V
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,141	+0,121 (HCl); +0,132 (HClO ₄)
$SO_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons S(s)$	+0,450	+0,325 (HCl); +0,721 (HClO ₄)
$Cr^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	-0,408	
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,744	
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33	+1,335 (HClO ₄)

Решение:



- B. При пресметување на електродниот потенцијал во еквивалентната точка се земаат формалните електродни потенцијали, затоа што реакцијата се изведува во присуство на $HClO_4$.

$$E = \frac{bE_1^\circ + aE_2^\circ}{a + b}$$

$$E = \frac{2 \cdot E_{(S^{4+}|S)}^{o'} + 3 \cdot E_{(Cr^{6+}|Cr^{3+})}^{o'}}{5} - \frac{0,0592 \text{ V}}{12} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$E = \frac{2 \cdot 0,721 \text{ V} + 3 \cdot 1,335 \text{ V}}{5} - \frac{0,0592 \text{ V}}{12} \log \frac{1}{1^2} = +1,089 \text{ V}$$

$$C. \quad E = E_{in}^o \pm \frac{0,0592 \text{ V}}{n}$$

Вредноста на електродниот потенцијал во еквивалентната точка е најблиска со индикаторот три(2,2'-дипиридин)железо.

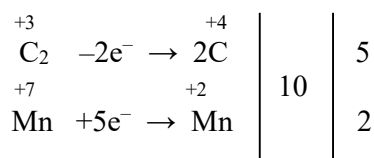
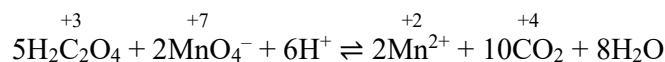
Пример 7.31:

Да се пресмета концентрацијата на раствор на $KMnO_4$ ако за титрација на 250 mg чиста $H_2C_2O_4$ (90,03 g/mol) се потрошени 36,9 mL раствор на $KMnO_4$.

Решение:

$$m(H_2C_2O_4) = 250 \text{ mg} \quad V(KMnO_4) = 36,9 \text{ mL}$$

$$M(H_2C_2O_4) = 90,03 \text{ g/mol} \quad c(KMnO_4) = ?$$



$$\frac{n(H_2C_2O_4)}{n(KMnO_4)} = \frac{5}{2}$$

$$n(KMnO_4) = \frac{2}{5} \cdot n(H_2C_2O_4)$$

$$c(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) = \frac{2}{5} \cdot \frac{m(H_2C_2O_4)}{M(H_2C_2O_4)}$$

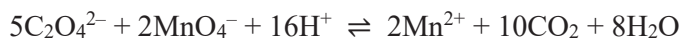
$$c(KMnO_4) = \frac{2}{5} \cdot \frac{m(H_2C_2O_4)}{M(H_2C_2O_4) \cdot V(KMnO_4)} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,250 \text{ g}}{90,03 \text{ g/mol} \cdot 0,0369 \text{ L}} = 0,030 \text{ mol/L}$$

Пример 7.32:

Концентрацијата на $KMnO_4$ се определува со титрација на перманганатниот раствор со примарен стандард на $Na_2C_2O_4$ (134,00 g/mol). При титрацијата растворот на $KMnO_4$ се наоѓа во бирета. Доколку при стандардизацијата на перманганатниот раствор (кој има концентрација околу 0,1 mol/L) се употребат 30 до 40 mL од растворот, кој опсег на масата на примарниот стандард на $Na_2C_2O_4$ треба да се извага?

Решение:

$$\begin{aligned} V(\text{KMnO}_4) &= 30 - 40 \text{ mL} & c(\text{KMnO}_4) &= 0,1 \text{ mol/L} \\ M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 134,00 \text{ g/mol} & m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= ? \end{aligned}$$



$$\frac{n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{n(\text{KMnO}_4)} = \frac{5}{2}$$

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4)$$

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

За $V(\text{KMnO}_4) = 30 \text{ mL}$:

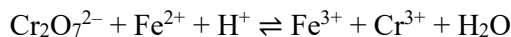
$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,03 \text{ L} \cdot 134 \text{ g/mol} = 1,005 \text{ g}$$

За $V(\text{KMnO}_4) = 40 \text{ mL}$:

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,04 \text{ L} \cdot 134 \text{ g/mol} = 1,340 \text{ g}$$

Пример 7.33:

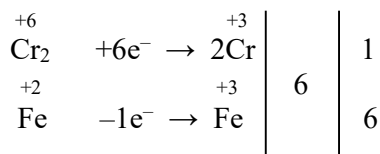
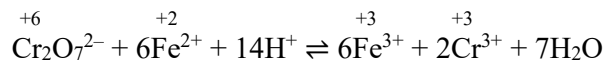
Проба од железна руда со маса од 2,5551 g е растворена во азотна киселина до волумен од 100,0 mL. На 20,00 mL од растворот е извршена редукција на тривалентното железо до двовалентно и потоа е пристапено кон титрирање со калиум дихромат. На овој начин железото целосно реагира и реакцијата може да се запише со равенката:



Во текот на титрацијата се потрошени 14,31 mL стандарден раствор на калиум дихромат во кој концентрацијата на растворената сол е 0,1008 mol/L. Да се определи масениот удел на железото (55,845 g/mol) во пробата.

Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{проба}) &= 2,5551 \text{ g} & V &= 20,00 \text{ mL} \\ V(\text{проба}) &= 100 \text{ mL} & V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= 14,31 \text{ mL} \\ w(\text{Fe}) &= ? & c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= 0,1008 \text{ mol/L} \end{aligned}$$



$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) : n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 6$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 6 \cdot n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$n(\text{Fe}) = 6 \cdot n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$m(\text{Fe}) = 6 \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot M(\text{Fe})$$

$$m(\text{Fe}) = 6 \cdot 0,1008 \text{ mol/L} \cdot 14,31 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 55,845 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Fe}) = 0,4833 \text{ g} \rightarrow \text{во } 20 \text{ mL проба}$$

$$m(\text{Fe}) = 2,4166 \text{ g} \rightarrow \text{во } 100 \text{ mL проба}$$

$$w(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{проба})} \cdot 100\% = \frac{2,4166 \text{ g}}{2,5551 \text{ g}} \cdot 100\% = 94,58\%$$

Пример 7.34:

Проба на Fe^{2+} е титрирана со стандарден раствор на калиум перманганат во кисела средина. За титрацијата се потрошени 11,25 mL стандарден раствор, во кој концентрацијата на перманганатот изнесува 0,02112 mol/L. Колку изнесува масата на железо (55,845 g/mol) во титрираната проба ако за анализа се земени 20,00 mL од растворот? Да се запише равенката на реакцијата и да се изедначи со електронска шема.

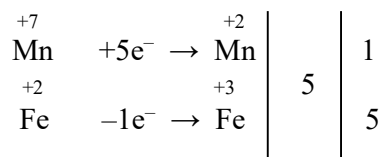
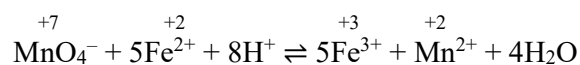
Решение:

$$V(\text{KMnO}_4) = 11,25 \text{ mL}$$

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,02112 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{проба}) = 20,00 \text{ mL}$$

$$m(\text{Fe}) = ?$$



$$n(\text{MnO}_4^-) : n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 5$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)$$

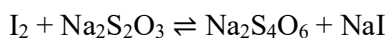
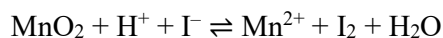
$$n(\text{Fe}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)$$

$$m(\text{Fe}) = 5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Fe})$$

$$m(\text{Fe}) = 5 \cdot 0,02112 \text{ mol/L} \cdot 11,25 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 55,845 \text{ g/mol} = 0,0663 \text{ g}$$

Пример 7.35:

За определување на содржината на MnO_2 во некој минерал се растворени 0,1344 g од пробата, растворот е обработен со KI во кисела средина и ослободениот јод е титриран со натриум тиосульфат. За титрацијата биле потрошени 32,30 mL раствор на натриум тиосульфат со концентрација од 0,07220 mol/L. Колкав е масениот удел на MnO_2 (86,936 g/mol) во минералот?

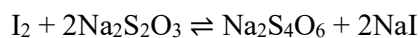
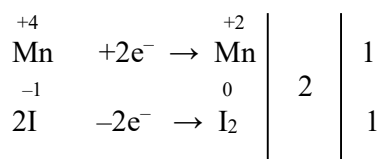
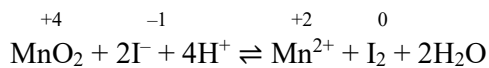


Решение:

$$m(\text{проба}) = 0,1344 \text{ g}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 32,30 \text{ mL} \quad c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,07220 \text{ mol/L}$$

$$w(\text{Mn}) = ?$$



$$n(\text{MnO}_2) : n(\text{I}_2) = 1 : 1$$

$$n(\text{MnO}_2) = n(\text{I}_2)$$

$$n(\text{I}_2) : n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 : 2$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2} c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{MnO}_2)$$

$$m(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2} \cdot 0,07220 \text{ mol/L} \cdot 32,30 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 86,936 \text{ g/mol} = 0,1014 \text{ g}$$

$$w(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{m(\text{проба})} \cdot 100\% = \frac{0,1014 \text{ g}}{0,1344 \text{ g}} \cdot 100\% = 75,42\%$$

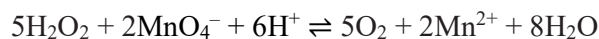
Пример 7.36:

Водни раствори кои содржат H_2O_2 (34,01 g/mol) со масен удел $\sim 3\%$ се продаваат во аптеки како средство за дезинфекција. Содржината на H_2O_2 во пробата може да се определи перманганометриски. Колкав волумен од пробата треба да се земе за анализа ако за титрација оптимално се трошат 30 mL раствор на KMnO_4 со концентрација 0,01145 mol/L? Да се смета дека густината на растворот е 1 g/mL.

Решение:

$$\begin{aligned}w(\text{H}_2\text{O}_2) &= 3\% \\ \rho(\text{p-p}) &= 1 \text{ g/mL} \\ m(\text{проба}) &= ?\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V(\text{KMnO}_4) &= 30 \text{ mL} \\ c(\text{KMnO}_4) &= 0,01145 \text{ mol/L}\end{aligned}$$



$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{n(\text{KMnO}_4)} = \frac{5}{2}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} 0,01145 \text{ mol/L} \cdot 0,030 \text{ L} \cdot 34,01 \text{ g/mol} = 0,02919 \text{ g}$$

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{проба})} \qquad m(\text{проба}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{w(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$\rho(\text{p-p}) \cdot V(\text{проба}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{w(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$V(\text{проба}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{w(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \rho(\text{p-p})}$$

$$V(\text{проба}) = \frac{0,02919 \text{ g}}{0,03 \cdot 1 \text{ g/mL}} = 0,973 \text{ mL} \approx 1 \text{ mL}$$

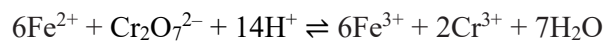
Пример 7.37:

Содржината на железо во примерок на некоја руда со маса од 0,4891 g е определена со редокс-титрација со стандарден раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Примерокот е растворен во HCl и железото со помош на Џонсов редуктор е преведено во оксидациона состојба +2.

За постигнување на завршната точка, во присуство на индикатор дифениламин сулфонска киселина, се потрошени 36,92 mL раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со концентрација 0,02153 mol/L. Да се изрази резултатот од анализата како масен удел на Fe_2O_3 (159,69 g/mol).

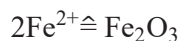
Решение:

$$\begin{aligned}m(\text{руда}) &= 0,4891 \text{ g} \\ V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= 36,92 \text{ mL} \qquad c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02153 \text{ mol/L} \\ w(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= ?\end{aligned}$$



$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{6}{1}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 6 \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 6 \cdot 0,02153 \text{ mol/L} \cdot 0,0369 \text{ L} = 4,769 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{n(\text{Fe}^{2+})} = \frac{1}{2}$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot 4,769 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 159,69 \text{ g/mol} = 0,3808 \text{ g}$$

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 77,86 \%$$

Пример 7.38:

Примерок ракија со волумен од 5,00 mL е разреден до 1,0 L. Од разредениот раствор се пипетираат 25,00 mL и етанолот од нив се дестилира во 50,00 mL раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со концентрација 0,02000 mol/L и со загревање се оксидира до оцетна киселина. По ладењето вишокот на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ е титриран со 7,46 mL раствор на Fe^{2+} со концентрација 0,1253 mol/L. Да се пресмета уделот (m/V) на етанол (46,07 g/mol) во ракијата.

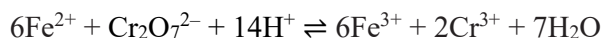
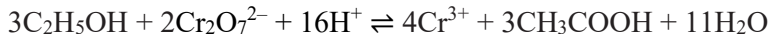
Решение:

$$m(\text{примерок}) = 5,00 \text{ mL} \quad V(\text{конечен}) = 1,0 \text{ L} \quad V_1 = 25,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 50,00 \text{ mL} \quad c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02000 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{Fe}^{2+}) = 7,46 \text{ mL} \quad c(\text{Fe}^{2+}) = 0,1253 \text{ mol/L}$$

$$\% m/V = ?$$



$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{6}{1}$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{вкупно}} = c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02000 \text{ mol/L} \cdot 0,05000 \text{ L} = 1,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{вишок}} = \frac{1}{6} n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{1}{6} c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{вишок}} = \frac{1}{6} \cdot 0,1253 \text{ mol/L} \cdot 0,00746 \text{ L} = 1,558 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{р-ја}} = n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{вкупно}} - n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{вишок}} = 8,442 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{3}{2}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{2} n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{2} \cdot 8,442 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 46,07 \text{ g/mol} = 0,0583 \text{ g}$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{0,0583 \text{ g}}{5,00 \text{ mL} \cdot \frac{25,00 \text{ mL}}{1000,0 \text{ mL}}} \cdot 100 = 46,7 \%$$

Пример 7.39:

Примерок од сретство за белење „Варикина“ со волумен од 25,00 mL е разреден до 1000 mL. На 25,00 mL од разредениот примерок се додава KI во вишок, при што OCl^- се оксидира до Cl^- и се добива I_3^- . Ослободениот I_3^- е определен со титрирање со раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со концентрација 0,09892 mol/L, при што за постигнување на завршната точка, со скроб како индикатор, се потрошени 8,96 mL од растворот. Да се изрази содржината на NaOCl (74,44 g/mol) во примерокот од варикина во % (m/V). Равенките на реакциите се:



Решение:

$$V_0(\text{проба}) = 25,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{конечен}) = 1000 \text{ mL}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,09892 \text{ mol/L}$$

$$\% m/V = ?$$

$$V_1 = 25,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8,96 \text{ mL}$$

Од равенката (1)

$$n(\text{OCl}^-) = n(\text{I}_3^-)$$

Од равенката (2)

$$n(\text{I}_3^-) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$n(\text{OCl}^-) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$m(\text{NaOCl}) = \frac{1}{2} c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot M(\text{NaOCl})$$

$$m(\text{NaOCl}) = \frac{1}{2} 0,09892 \text{ mol/L} \cdot 0,00896 \text{ L} \cdot 74,44 \text{ g/mol} = 0,03299 \text{ g}$$

$$\% \text{ NaOCl} = \frac{0,03299 \text{ g}}{25,00 \text{ mL} \cdot \frac{25,00 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}} \cdot 100 = 5,28 \%$$

Пример 7.40:

Количеството аскорбинска киселина во сок од портокал е определено со оксидација на аскорбинската киселина до дехидро-аскорбинска киселина со познат вишок на I_3^- и со повратна титрација на I_3^- со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Филтриран примерок на сокот од портокал со волумен од 5,00 mL е титриран со 50,00 mL вишок на I_3^- со концентрација 0,01023 mol/L. По завршувањето на оксидацијата за постигнување на завршната точка, со скроб како индикатор, се потребни 13,82 mL раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со концентрација 0,07203 mol/L. Да се пресмета концентрацијата на аскорбинска киселина (176,13 g/mol) во mg/100 mL сок.

Решение:

$$V(\text{сок}) = 5,00 \text{ mL}$$

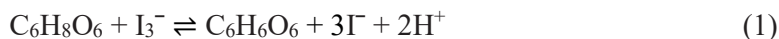
$$V(\text{I}_3^-) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 13,82 \text{ mL}$$

$$\gamma(\text{аскорбинска киселина}) = ?$$

$$c(\text{I}_3^-) = 0,01023 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,07203 \text{ mol/L}$$



$$n(\text{I}_3^-)_{\text{вкупно}} = c(\text{I}_3^-) \cdot V(\text{I}_3^-) = 0,01023 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 5,115 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_3^-)_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{I}_3^-)_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} \cdot 0,07203 \text{ mol/L} \cdot 0,01382 \text{ L} = 4,977 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_3^-)_{\text{п-ја}} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = n(\text{I}_3^-)_{\text{п-ја}}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = n(\text{I}_3^-)_{\text{п-ја}} \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 176,13 \text{ g/mol} = 0,00243 \text{ g}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_{5 \text{ mL}} = 2,43 \text{ mg}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_{100 \text{ mL}} = 48,6 \text{ mg}$$

Пример 7.41:

Во некоја легура бакарот е определуван со растворање во HNO_3 , а вишокот од HNO_3 се отстранува во присуство на H_2SO_4 . Добиениот раствор се неутрализира со амонијак и пак се закиселува со H_3PO_4 . Потоа се додава KI во вишок и издвоениот јод се титрира со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Да се запишат равенките на реакциите и да се пресмета масениот удел на бакар ($63,54 \text{ g/mol}$) во легурата со маса од $0,5000 \text{ g}$ ако за титрацијата на вишокот на KI се потрошени $39,70 \text{ mL}$ раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и ако се знае дека $1,00 \text{ mL}$ раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ е хемиски еквивалентен со $3,58 \text{ mg KIO}_3$ ($214,0 \text{ g/mol}$).

Решение:

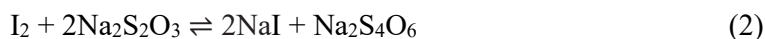
$$m(\text{проба}) = 0,5000 \text{ g}$$

$$V(\text{KI}) = 39,70 \text{ mL}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,00 \text{ mL}$$

$$m(\text{KIO}_3) = 3,58 \text{ mg}$$

$$w(\text{Cu}) = ?$$



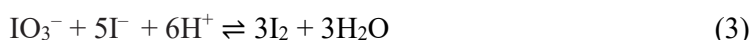
Од равенката (1) се добива: $n(\text{Cu}^{2+}) = 2 \cdot n(\text{I}_2)$

Од равенката (2) се добива: $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu})$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = ?$$



Од равенката (3): $n(\text{I}_2) = 3 \cdot n(\text{IO}_3^-)$

Од равенката (2): $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 2 \cdot 3 \cdot n(\text{IO}_3^-) = 6 \cdot n(\text{IO}_3^-)$

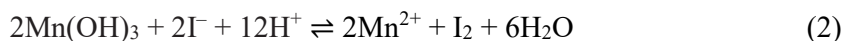
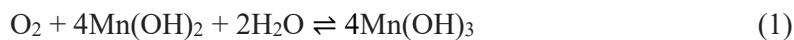
$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 \cdot \frac{m}{M}(\text{KIO}_3) \cdot \frac{1}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = 6 \cdot \frac{3,58 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{214 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,10037 \text{ mol/L}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = c \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) = 0,10037 \text{ mol/L} \cdot 0,0397 \text{ L} \cdot 63,54 \text{ g/mol} = 0,253 \text{ g}$$

$$w(\text{Cu}) = 50,64 \%$$

Пример 7.42:

За да можат да преживеат пастрмките во вода, потребно е таа да содржи повеќе од 5 ppm O_2 . За определување на содржината на растворен кислород во примерок езерска вода се земено 100 mL проба. Методата за анализа се состои во следното: во пробата се додава KI и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ кој реагира со O_2 и се добива $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Добиениот $\text{Mn}(\text{OH})_3$, по закиселување на пробата го оксидира I^- до I_2 , а ослободениот I_2 се титрира со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. За титрација на ослободениот I_2 се трошат 9,72 mL раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со концентрација 0,01235 mol/L. Дали концентрацијата на O_2 (32 g/mol) во овој примерок езерска вода е доволна за да преживеат пастрмките? Равенките на реакциите се:



Решение:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 9,72 \text{ mL} \quad c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01235 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{O}_2) = ?$$

Од равенката (2): $n(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 2 \cdot n(\text{I}_2)$

Од равенката (3): $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

$$n(\text{Mn}(\text{OH})_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Од равенката (1): } n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} n(\text{Mn}(\text{OH})_3) = \frac{1}{4} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

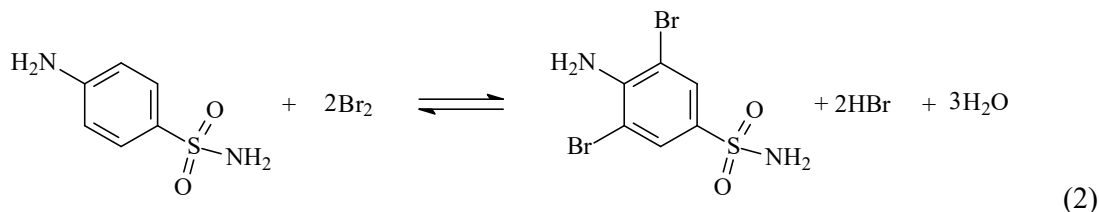
$$m(\text{O}_2)_{100 \text{ mL}} = \frac{1}{4} c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{O}_2)$$

$$m(\text{O}_2)_{100 \text{ mL}} = \frac{1}{4} \cdot 0,01235 \text{ mol/L} \cdot 9,72 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 32 \text{ g/mol} = 0,0096 \text{ g}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = m(\text{O}_2) / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,96 \text{ mg} / 0,100 \text{ mL} = 9,6 \text{ ppm}$$

Пример 7.43:

Примерок од антибиотикот сулфаниламид со маса од 0,2981 g е растворен во HCl и растворот е разреден до 100,0 mL. Аликвот од 20,00 mL е пренесен во сад, а потоа се додадени 25,00 mL раствор на KBrO₃ со концентрација 0,01767 mol/L. Во растворот е додаден вишок од KBr за да се образува Br₂ и садот се затвора. По 10 min, откако Br₂ го бромирал сулфаниламидот, додаден е вишок од KI. Ослободениот јод се титрира со 12,92 mL раствор на Na₂S₂O₃ со концентрација 0,1215 mol/L. Да се пресмета масениот удел на сулфаниламид, NH₂C₆H₄SO₂NH₂ (172,21 g/mol), во примерокот. Равенките на реакциите се дадени подолу:

**Решение:**

$$m(\text{примерок}) = 0,2981 \text{ g}$$

$$V(\text{конечен}) = 100,0 \text{ mL}$$

$$V_1 = 20,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{KBrO}_3) = 25,00 \text{ mL}$$

$$c(\text{KBrO}_3) = 0,01767 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 12,92 \text{ mL}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1215 \text{ mol/L}$$

$$w(\text{сулфаниламид}) = ?$$

Од равенката (1): Вкупното количество на ослободен Br₂ изнесува:

$$n(\text{Br}_2)_{\text{вкупно}} = 3 \cdot n(\text{BrO}_3^-) = 3 \cdot c(\text{BrO}_3^-) \cdot V(\text{BrO}_3^-) = 3 \cdot 0,01767 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L}$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{вкупно}} = 1,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Од равенката (3):} \quad n(\text{Br}_2)_{\text{вишок}} = n(\text{I}_2)$$

$$\text{Од равенката (4):} \quad n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} 0,1215 \text{ mol/L} \cdot 0,01292 \text{ L} = 7,8489 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{p-ja}} = n(\text{Br}_2)_{\text{вкупно}} - n(\text{Br}_2)_{\text{вишок}} = 5,4011 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Од равенката (2):} \quad n(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2) = \frac{1}{2} n(\text{Br}_2)_{\text{p-ja}}$$

$$m(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2) = \frac{1}{2} n(\text{Br}_2)_{\text{p-ja}} \cdot M(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)$$

$$m(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_{25 \text{ mL}} = \frac{1}{2} 5,4011 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 172,21 \text{ g/mol} = 0,0465 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_{100 \text{ mL}} = 0,1860 \text{ g}$$

$$w(\text{сулфаниламид}) = 62,40 \%$$

Пример 7.44:

Сулфитите (SO_3^{2-}) во вино се додаваат како адитиви за да се зачува бојата. За определување на нивната содржина се користи редокс-титрација, а постапката за анализа е следната: Во 50,00 mL примерок од вино се додаваат 5 mL раствор кој содржи (0,8043 g KIO_3 и 5 g KI)/100 mL. Потоа растворот се закиселува со 1 mL H_2SO_4 со концентрација 6,0 mol/L за IO_3^- квантитативно да се преведе во I_3^- . Образуваниот I_3^- реагира со SO_3^{2-} , при што се образува SO_4^{2-} , а во растворот останува вишокот од I_3^- . За титрација на вишокот на I_3^- се трошат 12,86 mL раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со концентрација 0,04818 mol/L во присуство на скроб како индикатор. $M(\text{KIO}_3) = 214 \text{ g/mol}$, $M(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol}$, $M(\text{SO}_3) = 80 \text{ g/mol}$.

- Да се напише и израмни равенката на реакцијата која настанува кога H_2SO_4 се додава во KIO_3 и KI . Да се објасни зошто во растворот се додава KI .
- Колку прецизно треба да се измери масата на KI (5 g) и волуменот од H_2SO_4 (1 mL)?
- Да се напише и израмни равенката на реакцијата меѓу I_3^- и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- Да се определи концентрацијата на сулфити во виното. Резултатот да се изрази како ppm на SO_3^{2-} .

Решение:

$$m(\text{примерок}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{p-p, KIO}_3 \text{ и KI}) = 5 \text{ mL}$$

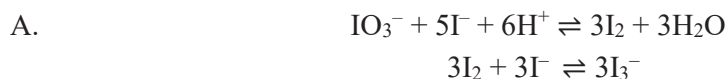
$$\gamma(\text{KIO}_3) = 0,8043 \text{ g/100 mL}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 12,86 \text{ mL}$$

$$\gamma(\text{KI}) = 5 \text{ g/100 mL}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,04818 \text{ mol/L}$$

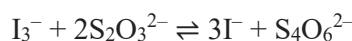
$$\gamma(\text{SO}_3^{2-}) = ?$$



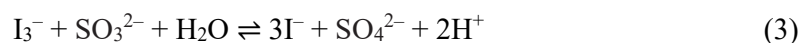
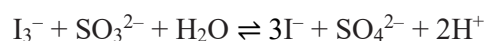
Јодидот, I^- , е релативно силен редуктор кој може да се користи за анализа на аналити во повисока оксидациона состојба. Но растворите на I^- не можат да се користат како директен титрант, бидејќи I^- лесно оксидира од воздухот до I_3^- . Затоа анализата се изведува со додавање вишок KI , при што се редуцира аналитот и се ослободува стехиометриско количество I_3^- кој се одредува со ретитрација со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

B. Тие се реагенси, не фигурираат во пресметките и не треба прецизно да се мерат.

C. Равенката за реакцијата помеѓу I_3^- и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ е:



Реакцијата според која реагираат I_3^- и SO_3^{2-} е дадена со равенката:



Од равенката (1): $n(\text{I}_3^-)_{\text{вкупно}} = 3 \cdot n(\text{KIO}_3) = 3 \cdot c(\text{KIO}_3) \cdot V(\text{KIO}_3)$

$$\text{KIO}_3: 0,8043 \text{ g KIO}_3/100 \text{ mL} \rightarrow \gamma(\text{KIO}_3) = 8,043 \text{ g/L}$$

$$c(\text{KIO}_3) = \gamma(\text{KIO}_3)/M(\text{KIO}_3) = 0,03758 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{I}_3^-)_{\text{вкупно}} = 3 \cdot c(\text{KIO}_3) \cdot V(\text{KIO}_3) = 3 \cdot 0,03758 \text{ mol/L} \cdot 0,005 \text{ L} = 5,637 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Од равенката (2): $n(\text{I}_3^-)_{\text{вишок}} = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

$$n(\text{I}_3^-)_{\text{вишок}} = 0,04818 \text{ mol/L} \cdot 0,01286 \text{ L} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_3^-)_{\text{реакција}} = 2,537 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Од равенка (3): $n(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{I}_3^-)_{\text{реакција}} = 2,537 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow$ на 50 mL проба

$$m(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{SO}_3^{2-}) \cdot M(\text{SO}_3) = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ g} \rightarrow$$
 на 50 mL проба

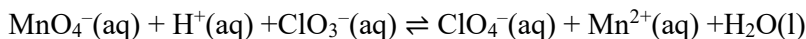
$$\gamma(\text{SO}_3^{2-}) = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ g} / 0,00500 \text{ L} = 40,59 \text{ mg/L или } 40,59 \text{ ppm}$$

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

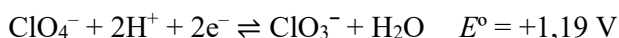
- 7.1. Следната електрохемиска ќелија да се прикаже со слика и да се напишат равенките на полуреакциите кои настануваат на секоја електрода.



- 7.2. Во одредена галванска ќелија настанува реакцијата прикажана со равенката:



Стандардните потенцијали за соодветните полуреакции се:

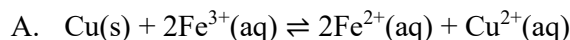


Равенката да се израмни и да се определи стандардниот потенцијал на ќелијата.

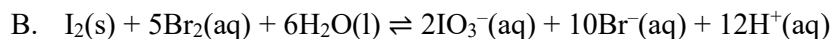
- 7.3. Да се запише Нернстовиот израз за наведената полуреакција и да се пресмета E при $\text{pH} = 3,00$ и $p(\text{AsH}_3) = 1,0 \text{ mbar}$.



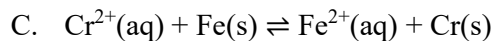
- 7.4. Да се пресметаат E° и K за реакциите прикажани со редокс-равенките:



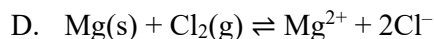
$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\circ = +0,771 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ = +0,339 \text{ V}$$



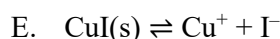
$$E_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^\circ = +1,098 \text{ V} \quad E_{\text{IO}_3^-|\text{I}_2}^\circ = +1,210 \text{ V}$$



$$E_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}}^\circ = -0,89 \text{ V} \quad E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ V}$$

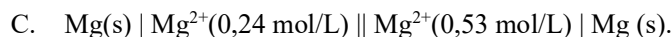
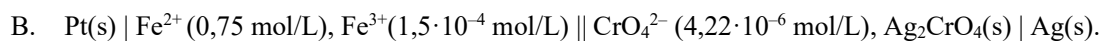
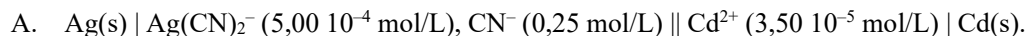


$$E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\circ = +1,360 \text{ V} \quad E_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^\circ = -2,360 \text{ V}$$



$$E_{\text{CuI}|\text{Cu}}^\circ = -0,185 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^\circ = +0,518 \text{ V}$$

- 7.5. За секоја од електрохемиските ќелии да се напише равенка за сумарната реакција и да се пресметаат E и K .



Дадени се следните податоци:

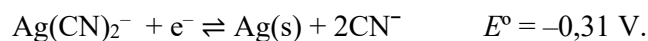
$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2,$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\circ} = -0,403 \text{ V}$$

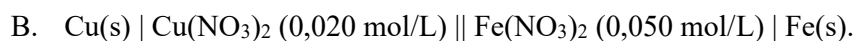
$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,771 \text{ V};$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} = +0,799 \text{ V}$$

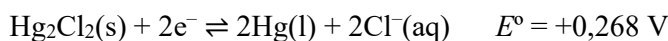
$$E_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^{\circ} = -2,360 \text{ V};$$



7.6. За секоја од наведените електрохемиски ќелии да се пресмета електродниот потенцијал и да се утврди дали ќелијата е галванска или електролитичка.



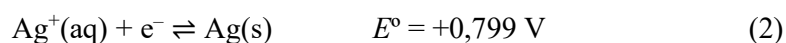
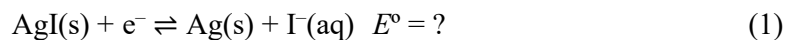
Дополнително, се дадени следните податоци:



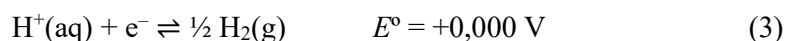
7.7. Дадена електрохемиска ќелија шематски може да се прикаже на следниот начин:



Полуреакцијата која настанува во левата полуќелија може да се запише на два начина:



Полуреакцијата во десната полуќелија е:



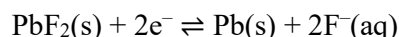
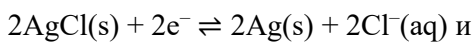
- A. Со помош на равенките (2) и (3) да се пресмета E° и да се напише Нернстовата равенка за ќелијата.
- B. Да се искористи вредноста на $K_{sp}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ за пресметување на рамнотежната концентрација на Ag^+ .
- C. Да се пресмета потенцијалот на ќелијата и да се утврди дали е галванска или електролитичка.
- D. Да се пресмета стандардниот редокс-потенцијал на полуреакцијата прикажана со равенката (1).

7.8. Нека е дадена една електрохемиска ќелија која шематски може да се претстави како:

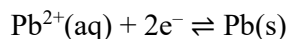
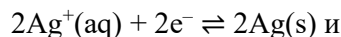


Количествените концентрации на NaF и KCl во ќелијата се $0,100 \text{ mol/L}$.

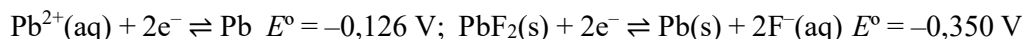
A. Да се пресмета потенцијалот на ќелијата со помош на полуреакциите:



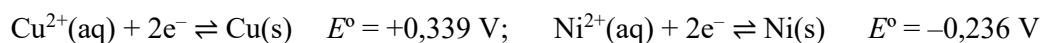
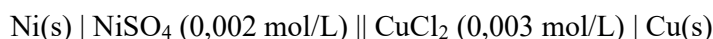
B. Да се пресмета потенцијалот на ќелијата со помош на полуреакциите:



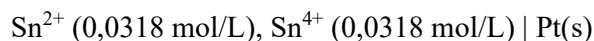
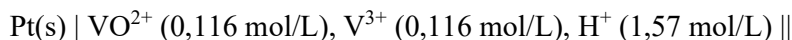
ако се знае дека $K_{\text{sp}}(\text{PbF}_2) = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ и $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$:



7.9. Да се пресмета електродниот потенцијал на ќелијата и да се земе предвид јонската сила на растворот. Да се смета дека сите соли се целосно дисоцирани.



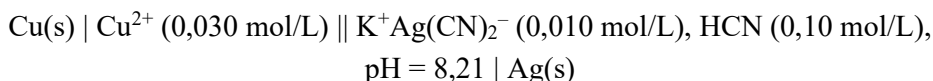
7.10. За електрохемиска ќелија, шематски прикажана како:



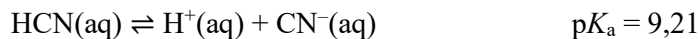
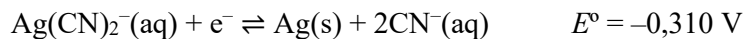
E (не E°) = $-0,289 \text{ V}$, да се напише равенката на сумарната реакција и да се пресмета нејзината константа на рамнотежа.

7.11. Да се пресмета E° за полуреакцијата $\text{Pd(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ако е познато дека K_{sp} за Pd(OH)_2 е $3 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ и $E^\circ(\text{Pd}^{2+}|\text{Pd}) = +0,915 \text{ V}$.

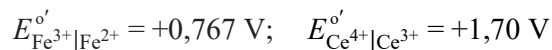
7.12. Да се пресмета E за ќелијата:



користејќи ги равенките на реакциите:



7.13. Да се пресмета потенцијалот на платинска електрода потопена во раствор подготвен со мешање на 50 mL раствор на $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, со концентрација 0,0607 mol/L, со еднаков волумен на раствор на FeCl_2 , со концентрација 0,100 mol/L. Да се претпостави дека растворите биле закиселени со HClO_4 со концентрација 1 mol/L.



7.14. Да се пресмета потенцијалот на платинска електрода во раствор подготвен со мешање на 25 mL раствор на SnCl_2 со концентрација 0,0918 mol/L и 25 mL раствор на FeCl_3 со концентрација 0,01568 mol/L.

$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,771 \text{ V} \quad E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,154 \text{ V}$$

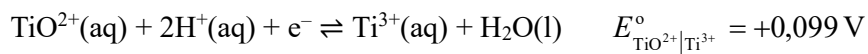
7.15. Некој раствор содржи KSCN со концентрација $1,14 \cdot 10^{-4}$ mol/L и цврст AgSCN . Потенцијалот на сребрената електрода потопена во растворот изнесува +0,326 V во однос на SHE. Да се пресмета производот на растворливост на AgSCN ако се знае дека стандардниот потенцијал на парот $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ е +0,799 V.

7.16. Да се пресмета потенцијалот на следните ќелии и да се посочи која реакција ќе се случува спонтано ако ќелијата е директно поврзана со волтметар:

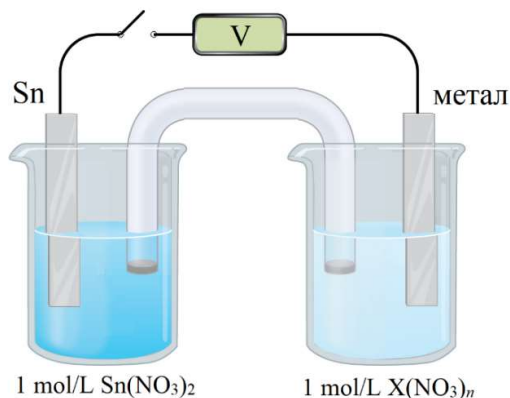
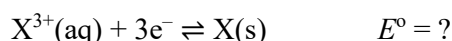
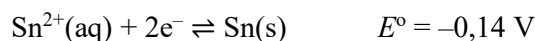
A. Галванска ќелија која се состои од оловна електрода потопена во раствор на Pb^{2+} со концентрација 0,0848 mol/L и цинкова електрода во контакт со раствор на Zn^{2+} со концентрација 0,1364 mol/L.

B. Галванска ќелија која се состои од стандардна водородна електрода и платинска електрода потопени во раствор во кој концентрацијата на TiO^{2+} е $1,46 \cdot 10^{-3}$ mol/L, а концентрацијата на Ti^{3+} е 0,027723 mol/L. Во растворот е додаден пуфер со $\text{pH} = 3,00$.

$$E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\circ} = -0,126 \text{ V}; \quad E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ V}$$



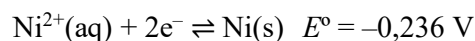
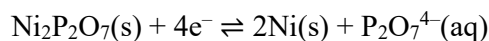
7.17. Една електрохемиска ќелија е конструирана со отворен прекинувач, како што е прикажано на сликата. Лента од Sn и лента од непознат метал X се користат како електроди. Кога прекинувачот ќе се затвори, масата на електродата од Sn ќе се зголеми. Полурациите се:



A. На дадената слика, која електрода претставува катода?

- V. Во која насока се движат електроните во надворешното коло кога прекинувачот е затворен?
- C. Ако стандардниот потенцијал на ќелијата е $+0,60\text{ V}$, колкав е стандардниот редукционен потенцијал, изразен во волти, на X^{3+}/X електродата?
- D. Да се идентификува металот X.
- E. Да се напише израмнета јонска равенка за сумарната хемиска реакција која настанува во ќелијата.
- F. Да се пресмета потенцијалот на ќелијата ако концентрацијата на Sn^{2+} се променила од $1,0\text{ mol/L}$ на $0,5\text{ mol/L}$, а концентрацијата на X^{3+} се променила од $1,0\text{ mol/L}$ на $0,1\text{ mol/L}$.

7.18. Производот на растворливост за $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ е $1,7 \cdot 10^{-13}\text{ mol}^3/\text{L}^3$. Да се пресмета електродниот потенцијал за полуреакцијата прикажана со равенката:

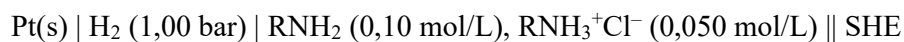


7.19. За ќелијата $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2 (1,00\text{ bar}) | \text{H}^+ (\text{pH} = 3,60) || \text{Cl}^- (x\text{ mol/L}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$:

- A. да се напишат равенките на двете полуреакции и израмнетата равенка за сумарната реакција,
- B. да се пресмета концентрацијата на Cl^- во десната полуќелија ако се знае дека потенцијалот на ќелијата е $+0,485\text{ V}$.

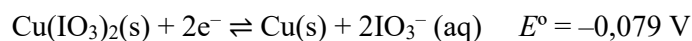


7.20. Потенцијалот за левата полуќелија прикажана со шемата:

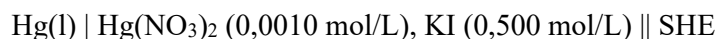


е $+0,490\text{ V}$. Да се пресмета K_b за органската база RNH_2 .

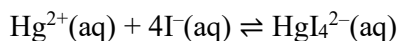
7.21. Да се пресмета K_{sp} за $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ ако потенцијалот на шематски прикажаната ќелија е $+0,512\text{ V}$. Да се земе предвид јонската сила на растворот.



7.22. Дадената електрохемиска ќелија има електроден потенцијал од $+0,083\text{ V}$:



Да се определи константата на рамнотежа за реакцијата

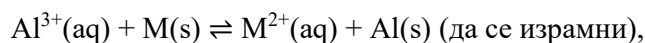


ако се претпостави дека во раствор на KI со концентрација $0,500\text{ mol/L}$ целата жива е во облик на HgI_4^{2-} . Електродниот потенцијал на парот $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}$ е $+0,852\text{ V}$.

7.23. Константата на формирање на комплексот CuY^{2-} е $6,3 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, а E° за полуреакцијата дадена со равенката $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$ е $+0,339 \text{ V}$. Врз основа на овие информации да се пресмета E° за $\text{CuY}^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq})$.

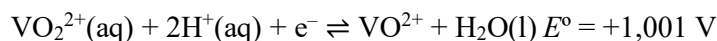
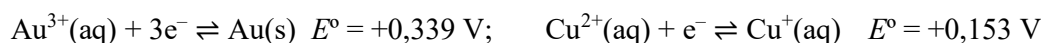
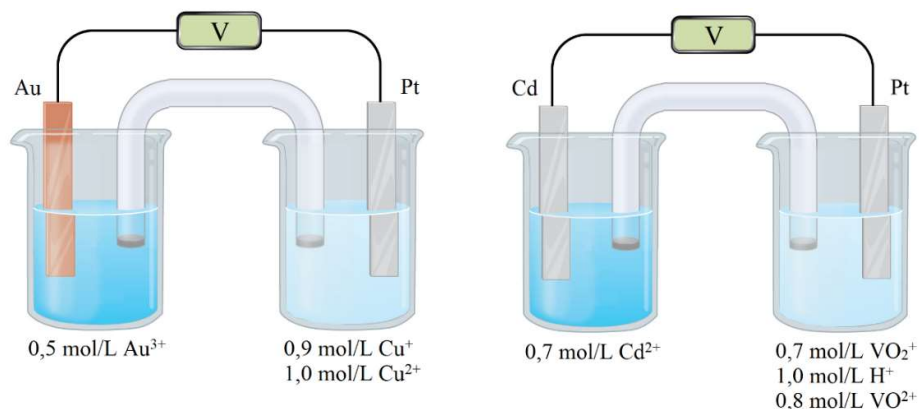
7.24. Да се пресмета електродниот потенцијал на ќелијата која е составена од полueleмент $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ и полueleмент $\text{Pt}|\text{H}^+|\text{H}_2$, ако $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = 0,050 \text{ mol/L}$ и $p(\text{H}_2) = 1,0 \text{ atm}$. Стандардниот електроден потенцијал на парот $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ е $+0,126 \text{ V}$.

7.25. Во стандардна галванска ќелија се одвива реакција запишана со равенката



каде што М е непознат метал. Ако $\Delta G^\circ = -396 \text{ kJ}$ за реакцијата, да се определи кој е металот М во реакцијата. $E^\circ_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = -1,677 \text{ V}$; $F = 96\,485 \text{ C/mol}$.

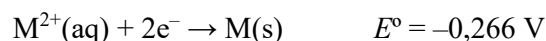
7.26. Дадени се електрохемиските ќелии:



За секоја од нив:

- да се пресмета електродниот потенцијал и да се утврди дали ќелијата е галванска или електролитичка,
- да се запише израмнетата равенка за сумарната реакција која се одвива спонтано во секоја од ќелиите.

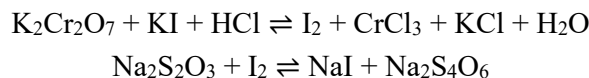
7.27. Електродниот потенцијал на електрохемиската ќелија дадена подолу е $-0,246 \text{ V}$. Во десната полуќелија има метален јон M^{2+} :



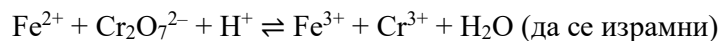
Да се пресмета константата на формирање на комплексот MY^{2-} .

Се титрира 25 mL од растворот со 23,5 mL раствор на калиум перманганат со концентрација 0,01 mol/L. Да се пресмета масениот удел на железо (55,845 g/mol) во ѓубривото.

- 7.32. Аликвот од 25,00 mL што содржи Fe^{2+} и Fe^{3+} се закиселува и се титрира со KMnO_4 , при што за постигнување на завршната точка се трошат 15 mL раствор на KMnO_4 со концентрација 0,02 mol/L. Во друг аликвот од 25 mL се додава цинк како редуктор (Fe^{3+} се редуцира до Fe^{2+}) и потоа се титрира, при што се трошат 19 mL раствор на KMnO_4 . Да се пресметаат концентрациите на Fe^{2+} и Fe^{3+} во растворот.
- 7.33. Примерок од воздух со волумен од 30,00 L е пропуштен низ апсорбер што содржи Cd^{2+} , при што H_2S се преведува во CdS . Смесата се закиселува и се титрира со 10 mL раствор на I_3^- со концентрација 0,01070 mol/L. Откако реакцијата е завршена (целиот S^{2-} е преведен во S, а I_3^- во I^-), вишокот на I_3^- се титрира со 12,85 mL раствор на тиосулфат со концентрација 0,01344 mol/L. Сметајќи дека густината на воздухот е 1,20 g/L, да се пресмета концентрацијата на H_2S (34,08 g/mol) во воздухот и да се изрази во ppm.
- 7.34. Маса од 0,1501 g калиум дихромат (294,185 g/mol) се раствора во разредена HCl. Се додава вишок на KI, а потоа издвоениот I_2 се титрира со раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при што се трошат 46,10 mL од растворот. Да се пресмета концентрацијата на растворот на натриум тиосулфат.



- 7.35. Количеството на железо во еден метеорит е одредено со редокс титрација со KMnO_4 како титрант. Примерок со маса од 0,4185 g бил растворен во киселина и присутниот Fe^{3+} е квантитативно редуциран до Fe^{2+} со редукциона колона. Титрацијата била извршена со 0,025 mol/L KMnO_4 за што се потрошени 41,27 mL од растворот. Да се пресмета масениот удел на Fe_2O_3 (159,69 g/mol) во метеоритот. Да се напише равенката на реакцијата според која се одвива титрацијата и да се израмни со примена на електронска шема.
- 7.36. Таблета која содржи железо со маса од 3 g е растворена во H_2SO_4 . За титрирање на овој раствор се потрошени 25 mL KMnO_4 со концентрација 0,02 mol/L и притоа сите Fe^{2+} се преведени во Fe^{3+} . Да се пресмета масениот удел на железото (55,84 g/mol) во таблетата. Да се напише равенката на реакцијата при титрацијата и да се израмни со примена на шема.
- 7.37. Со соодветен третман на 100,0 mL примерок од изворска вода, вкупното железо е претворено во Fe^{2+} . Со додавање на 25,00 mL раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со концентрација 0,002107 mol/L се одвива реакцијата прикажана со равенката:



Вишокот на $K_2Cr_2O_7$ е ретитриран со 7,47 mL раствор на Fe^{2+} со концентрација 0,00979 mol/L. Да се пресмета масениот удел на железото (55,85 g/mol) во примерокот и резултатот да се изрази во ppm.

7.38. Железото од руда со маса од 0,6656 g е квантитативно редуцирано до Fe^{2+} , а потоа е титрирано со раствор на $KMnO_4$, при што се потрошени 26,75 mL од растворот. Растворот на $KMnO_4$ претходно е стандардизиран со примарен стандард на $Na_2C_2O_4$. За таа цел, чиста супстанца од $Na_2C_2O_4$ (134 g/mol) со маса од 0,3147 g била растворена во разредена H_2SO_4 и иститрирана со 31,67 mL раствор на $KMnO_4$. Резултатот од анализата да се изрази како масен удел на Fe_2O_3 (156,69 g/mol) во примерокот.

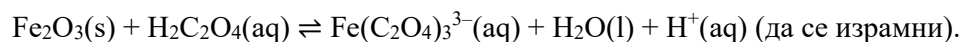
7.39. Концентрацијата на сулфур(IV) оксид, SO_2 , во вино се одредува јодометриски. За таа цел 50,00 mL примерок од вино се префрлени во ерленмаер од 250 mL. Потоа се додадени 5 mL разредена сулфурна киселина (1 : 4) и неколку капки раствор од скроб. Растворот се титрира со стандарден раствор на јод со концентрација 0,01000 mol/L, при што се трошат 20,00 mL од растворот до појава на сина боја. Да се определи содржината на SO_2 (64,07 g/mol) во виното и резултатот да се изрази како mg/L вино.

7.40. Примерок од непознат метален карбонил (комплекс на преоден метал и јаглерод моноксид, со моларна маса 170,7 g/mol) со маса 4,27 g е загреван со вишок на јод во пиридин, при што доаѓа до ослободување на CO. Гасот е пропуштен преку I_2O_5 и настанатиот елементарен јод е екстрахиран во тетрачлорометан.

Содржината на I_2 во растворот на CCl_4 е одредена со титрација со помош на натриум тиосулфат, при што се потрошени 20,00 mL $Na_2S_2O_3$, со концентрација 2,000 mol/L. Да се одреди формулата на непознатиот комплекс.

7.41. Примерок од минералот доломит со маса од 0,7000 g е целосно растворен во хлороводородна киселина, неутрализиран и растворот е разреден до 100 mL. На аликвот од 25,0 mL е додаден амониум оксалат во вишок. Настанатиот талог е исфилтриран, промиен и растворен во разредена сулфурна киселина. Добиениот раствор е титриран со раствор на калиум перманганат со концентрација 0,0200 mol/L, при што се потрошени 18,0 mL од растворот. Да се пресмета масениот удел на калциум (40,08 g/mol) во примерокот.

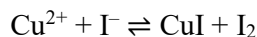
7.42. Корисна примена на оксалната киселина е за отстранување на 'рѓа' (Fe_2O_3 , 156,69 g/mol) од површините. Дејството се темели на реакцијата која може да се прикаже со равенката:



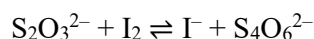
Да се пресмета масата на 'рѓата' (да се изрази во g) што може да се отстрани со дејство на 500 mL раствор на оксална киселина, чија концентрација во растворот изнесува 0,100 mol/L.

7.43. Органската материја присутна во 0,9280 g примерок од маст за изгореници е спалена, а цврстиот остаток кој претставува цинк оксид, ZnO (81,37 g/mol), е растворен во киселина. При третман со амониум оксалат, (NH₄)₂C₂O₄, се создава нерастворлив продукт од цинк оксалат, ZnC₂O₄. Растворот е филтриран, талогот промиен, а потоа повторно растворен во разредена киселина. За титрацијата на ослободената оксална киселина, H₂C₂O₄, се трошат 37,81 mL раствор на KMnO₄ со концентрација 0,01508 mol/L. Да се пресмета масениот удел на ZnO во лекот.

7.44. Месингот е легура на бакар и цинк која при растворање во азотна киселина образува Cu²⁺ и Zn²⁺. Концентрацијата на Cu²⁺ може да се определи со јодид и натриум тиосулфат. Јоните на цинк не учествуваат во реакцијата. Примерок од месинг со маса од 2,00 g е растворен во азотна киселина. По отстранување на другите супстанции кои пречат, во растворот е додаден вишок на калиум јодид.

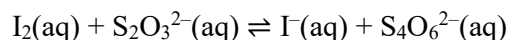
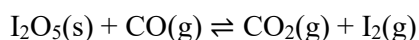


Вишокот на јод е титриран со 20,00 mL раствор од натриум тиосулфат со концентрација 1 mol/L.

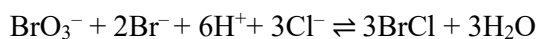


Да се израмнат равенките и да се пресмета масениот удел на бакар во примерокот.

7.45. Примерок од CO со волумен 20,3 L се преведува во CO₂ со пропуштање низ печка која содржи јод пентаоксид загреан до 150 °C. Притоа се дестилира I₂ кој се собира во 8,25 mL Na₂S₂O₃ со концентрација 0,01101 mol/L. Вишокот на тиосулфат се ретитрира со 2,16 mL раствор на I₂ со концентрација 0,00947 mol/L. Да се определи содржината на CO во примерокот и резултатот да се изрази во ppm.



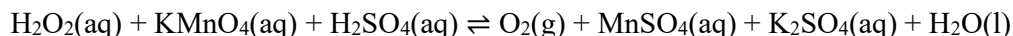
7.46. Аскорбинската киселина (C₉H₈O₆) (176,12 g/mol) е позната како витамин Ц. Но типична таблета витамин Ц покрај киселината содржи и матрица. За да се определи содржината на витамин Ц во таблетата, се користи редокс-титрација. Да се пресмета колкава маса од таблетата треба да се земе за анализа и да се раствори до 100,0 mL со вода ако се познати следните податоци: Масата на 20 таблети кои содржат 500 mg аскорбинска киселина (по таблета) е 12,89564 g. За титрација се пипетираат 20,0 mL од пробата и се титрираат со стандарден раствор на KBrO₃ со концентрација 0,1066 mol/L. За детектирање на завршната точка, оптимално е да се користат 15,0 mL од титрантот.



7.47. Оксалната киселина, H₂C₂O₄ (108,07 g/mol), е присутна во многу билки и зеленчуци. Ако за титрација на H₂C₂O₄ во 1,000 g сув примерок од марула се потребни 24,0 mL стандарден раствор на KMnO₄ со концентрација 0,0100 mol/L за

да се постигне еквивалентната точка, да се определи содржината на $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (изразена во масен удел, %) во примерокот.

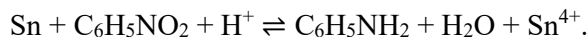
- 7.48. Раствор на H_2O_2 со волумен 50,0 mL е разреден до 1,00 L со вода. Од овој раствор 25,0 mL се закиселени со сулфурна киселина и се титрирани со раствор на KMnO_4 со концентрација 0,0200 mol/L. За титрацијата се потрошени 20,25 mL од стандардот.



Колкава е концентрацијата на водород пероксид во почетниот раствор?

- A. Колкав волумен гасовит кислород се ослободил при титрацијата ако моларниот волумен е 24,05 L/mol (нормални услови)?

- 7.49. Нитробензен, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (123,11 g/mol), се редуцира до анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, со метален калај (118,69 g/mol) според равенката на реакцијата:



Помош: Оксидационата состојба на N во нитробензен е +3, а во анилин е -3.

Проба од нечист нитробензен со маса од 0,5078 g реагира со 1,044 g метален калај. По завршувањето на реакцијата останале 0,338 g неизреагиран калај. Да се пресмета масениот удел на нитробензен во пробата.

- 7.50. Да се пресмета масениот удел на Fe (55,85 g/mol) во примерок од челична жица ако 1,52 g од жицата се растворени во вишок H_2SO_4 , а потоа растворот е префрлен во колба од 250 mL и дополнет до ознаката со дестилирана вода. За титрација на 25,0 mL од примерокот се потрошени 25,45 mL раствор на KMnO_4 со концентрација 0,0200 mol/L.

- 7.51. Кристалохидратот на амониум железно(II) сулфат има формула $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Во некој експеримент, за да се најде вредноста на x , е земена маса од 4,25 g од солта, растворена е во вода и разредена сулфурна киселина. Растворот е собран во колба од 250 mL и дополнет со дестилирана вода до ознаката. Аликвот од 25 mL од растворот е титриран со раствор на KMnO_4 со концентрација 0,015 mol/L, при што се потрошени 11,3 mL од растворот. Колкава е вредноста на x ? $A_r(\text{Fe}) = 55,85$; $A_r(\text{N}) = 14,01$; $A_r(\text{S}) = 32,07$; $A_r(\text{H}) = 1,00$; $A_r(\text{O}) = 16,00$.

- 7.52. Содржината на KIO_3 во некој примерок е определена јодометриски. Примерок со маса од 0,5974 g е растворен во H_2SO_4 со концентрација 1 mol/L и додаден е вишок од раствор на KI. IO_3^- реагира со I^- , при што се образува I_3^- .

- A. Да се напише и израмни равенката за оваа реакција.

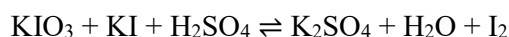
I_3^- добиен при оваа реакција е титриран со раствор на тиосулфат ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), кој реагира со тријодидниот јон при што се образува $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и I^- .

- B. Да се напише и израмни равенката за оваа реакција.

За титрацијата на I_3^- се потрошени 38,11 mL раствор на тиосулфат со концентрација од 0,1214 mol/L.

C. Да се пресмета масениот удел на KIO_3 (214 g/mol) во почетниот примерок.

7.53. Раствор од калиум јодат е подготвен со растворање на 1,022 g KIO_3 (214 g/mol) во волуметриска колба од 250 mL. Потоа во аликвот од 50 mL е додаден вишок на KI (2 g) и киселина (10 mL раствор на H_2SO_4 со концентрација 0,5 mol/L).



A. Колкаво количество I_3^- се создало при реакцијата?

Ослободениот I_3^- реагира со 37,66 mL раствор од $Na_2S_2O_3$.

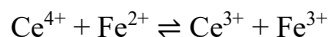
B. Колкава е концентрацијата на растворот на $Na_2S_2O_3$?

Примерок од таблета со маса од 1,223 g што содржи аскорбинска киселина (176 g/mol) и полнител е растворен во разредена сулфурна киселина и третиран со 2 g KI и 50,00 mL раствор на KIO_3 . За неутрализација на вишокот на I_3^- се потрошени 14,22 mL од растворот на $Na_2S_2O_3$ (со иста концентрација како под B.)

C. Да се определи масениот удел на аскорбинска киселина во таблетата.

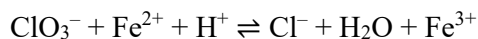


7.54. Нитритите (NO_2^-) можат да се определат со оксидација со вишок на Ce^{4+} и со повратна титрација на неизреагираниот Ce^{4+} . Примерок од цврста супстанца со маса од 4,030 g која содржи само $NaNO_2$ (68,995 g/mol) и $NaNO_3$ е растворен во 500,0 mL. Аликвот од 25,00 mL од овој раствор е титриран со 50,00 mL раствор на Ce^{4+} со концентрација 0,1186 mol/L во присуство на силна киселина. По 5 минути вишокот на Ce^{4+} е ретитриран со 31,13 mL раствор на амониум железно(II) сулфат со концентрација 0,0921 mol/L.



Колку изнесува масениот удел на $NaNO_2$ (во %) во примерокот?

7.55. Уделот на $KClO_3$ во 0,1279 g примерок од експлозив е определен со реакција со 50,00 mL раствор на Fe^{2+} со концентрација 0,08930 mol/L.



По комплетирање на реакцијата, вишокот на Fe^{2+} е ретитриран со 14,93 mL раствор на Ce^{4+} со концентрација 0,08361 mol/L. Да се пресмета масениот удел на $KClO_3$ (122,55 g/mol) во примерокот.

8. ЕЛЕКТРОАНАЛИТИЧКИ МЕТОДИ

8.1. Потенциометрија

Во **потенциометријата**, како основа за примена на мерењата на потенцијалот на една електрода, за квантитативна анализа се користи Нернстовата равенка, која ја дава зависноста на измерениот потенцијал на погодна индикаторска електрода од концентрацијата на даден аналит. За мерење се користи потенциометар со голем внатрешен отпор, кој ја регистрира потенцијалната разлика помеѓу две електроди ($E_{\text{ќелија}}$), и тоа:

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{инд}} - E_{\text{реф}} + E_j$$

каде што се:

- $E_{\text{реф}}$ е потенцијалот на **референтната електрода**, која има постојан и познат потенцијал (најчесто користена е заситена каломелова електрода, ЗКЕ, или сребро-сребро хлоридна електрода).
- $E_{\text{инд}}$ е потенцијалот на **индикаторска електрода**, кој зависи од концентрацијата (поточно активитетот) на определен аналит во растворот.
- E_j е т.н. контактен потенцијал, кој се сведува на минимум со внесување на електролитен мост со инертен електролит (KCl , KNO_3).

Потенциометријата како аналитичка техника може да се примени за секој аналит за кој постои погодна индикаторска електрода и токму затоа се дизајнирани различни видови **индикаторски електроди**, кои можат да се класифицираат како:

1) метални индикаторски електроди

- од прв вид – за определување на метални катјони,
- од втор вид – за определување на ањони кои градат слабо растворливи соединенија или стабилни комплекси со металот од кој е направена електродата,
- инертни метални електроди за редокс-системи.

2) мембрански индикаторски електроди (јоноселективни електроди)

- со стаклена мембрана (на пр. за H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , Ag^+ , ...),
- со течна мембрана (на пр. за Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, ...),
- со цврста кристална мембрана (на пр. за Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SCN^- , S^{2-} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , ...)

3) сонди за гасови, кои во себе содржат и внатрешна референтна електрода (на пр. за CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2S , HCN , NH_3 , ...).

При **директната потенциометрија** за пресметување на концентрацијата на даден аналит се користи Нернстовата равенка во облик зависен од видот на употребената индикаторска електрода, при што во изразот за измерена потенцијална разлика,

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{инд}} - E_{\text{реф}} + E_j,$$

се внесува изразот за потенцијалот на индикаторската електрода,

$$E_{\text{инд}} = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]/\text{mol L}^{-1}}{[\text{Ox}]/\text{mol L}^{-1}}.$$

Со комбинирање на величините E° , $E_{\text{реф}}$, E_j (кои не се менуваат при една серија мерења) во една величина K се добиваат следните изрази:

$$E_{\text{келија}} = E^{\circ} + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log c(\text{K}) - E_{\text{реф}} + E_j = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log c(\text{K})$$

$$E_{\text{келија}} = K - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \text{pK} \quad \rightarrow \quad \text{pK} = -\log c(\text{K}) = -\frac{n(E_{\text{келија}} - K)}{0,0592 \text{ V}}$$

каде што $c(\text{K})$ е концентрација на катјони од анализот при мерење со метални електроди од прв вид и катјонски јоноселективни електроди, а $\text{pK} = -\log c(\text{K})$. Соодветните изрази за метални електроди од втор вид и ањонски јоноселективни електроди се следните:

$$E_{\text{келија}} = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log c(\text{A}) - E_{\text{реф}} + E_j = K - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log c(\text{A})$$

$$E_{\text{келија}} = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \text{pA} \quad \rightarrow \quad \text{pA} = -\log c(\text{A}) = -\frac{n(E_{\text{келија}} - K)}{0,0592 \text{ V}}$$

каде што c_{A} е концентрација на ањони од анализот, а $\text{pA} = -\log c(\text{A})$.

Воопштениот израз за потенцијалот на една јоноселективна електрода, каде z_X е полнежот на испитуваниот јон, е следниот:

$$E_{\text{келија}} = K - \frac{0,0592 \text{ V}}{z_X} \log c(\text{X}) = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{z_X} \text{pX} \quad \rightarrow \quad \text{pX} = -\log c(\text{X}) = \frac{z_X (E_{\text{келија}} - K)}{0,0592 \text{ V}}$$

За да се пресмета концентрацијата на една супстанца, освен измерениот потенцијал е неопходно да се знае и вредноста на константата K во горните изрази. За таа цел се користат неколку пристапи, кои се илустрирани низ решени задачи подолу:

- калибрација со стандарден раствор од анализот: прво се мери потенцијалот на стандарден раствор (за да се определи K), а потоа потенцијалот на примерокот,
- калибрација со серија стандардни раствори: од измерените потенцијали на стандардните раствори се конструира калибрациона права на зависноста за $E_{\text{келија}}$ од pK (или pA) и потоа од неа се определува концентрацијата на анализот,
- метода на стандарден додаток: се мери потенцијалот на испитуваниот раствор, потоа во него се додава определен волумен стандарден раствор и повторно се мери потенцијалот. Од двете измерени вредности се пресметува концентрацијата на анализот во примерокот.

Уште една важна карактеристика на јоноселективните електроди е токму нивната **селективност** која се изразува преку коефициентот на селективност k . Овој коефициент се внесува во Нернстовиот израз за потенцијалот на јоноселективна електрода за даден вид јони A во присуство на јони кои интерферираат (M, N, \dots):

$$E = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{z_A} \log(c(\text{A}) + k_{M/A} \cdot c(\text{M})^{z_A/z_M} + k_{N/A} \cdot c(\text{N})^{z_A/z_N} + \dots)$$

каде што со z_A , z_M , z_N се означени полнежите на соодветните јони, а со $k_{M/A}$ и $k_{N/A}$ се означени коефициентите на селективност, кои го даваат односот на одговорот на електродата за јоните M и N во однос на одговорот за јонот A.

Потенциометриските титрации се користат и за определување на завршната точка на различни типови титрации (редокс, таложни, киселинско-базни, комплексометриски), за кои постои погодна индикаторска електрода за следење на концентрацијата на некој од учесниците во аналитичката реакција. Завршната точка на титрацијата се определува така што се утврдува волуменот на титрантот при кој има најголема промена на потенцијалот (нумерички или графички со конструкција на диференцијална крива на титрација) и со него потоа се пресметува масата на аналитот.

Аналогно, за киселинско-базни титрации во текот на титрацијата со стаклена електрода се следи промената на рН и од неговата промена се определува завршната точка.

8.2. Електрогравиметрија, кулометрија, амперометрија, волтаметрија

Електрогравиметрија е електроаналитичка техника која се темели на електролиза до целосна оксидација или редукција на продуктот кој се таложи на работната електрода при определен потенцијал. Со мерење на масата на електродата пред и по електролизата се определува масата на аналитот. Оваа техника може да се употреби со:

- **контролиран напон меѓу двете електроди** (притоа не е контролиран потенцијалот на работната електрода кој се менува во текот на електролизата), и со
- **контролиран потенцијал на работната електрода** (притоа се менува напонот меѓу двете електроди во текот на електролизата за да се одржи посакуваниот потенцијал на работната електрода – со **потенциостат**, систем со три електроди).

Вториот начин овозможува подобра селективност и дава можност за одделување и определување на повеќе аналити од еден примерок. Со Нернстовата равенка може да се пресметаат: потенцијалот на работната електрода потребен за да започне таложењето на даден аналит од растворот, потенцијалот на кој практично би било завршено таложењето, како и потенцијалот на кој би започнало таложењето на друг присутен аналит во растворот. На тој начин може да се определат условите за една електрогравиметриска анализа.

Кулометрија е електроаналитичка техника при која исто така се врши електролиза, но притоа се определува количеството електричество потребно за целосна оксидација или редукција на даден аналит и од него потоа се пресметува количеството на аналитот користејќи ја Фарадеевата константа. Количеството електричество не се мери, но се мери струјата, и тоа на два начина:

- **потенциостатска кулометрија** (при константен потенцијал на работната електрода): се мери струјата во текот на електролизата, се интегрира површината под кривата на зависност струја/време и се пресметува количеството електричество;
- **амперостатска кулометрија** (при константна струја во ќелијата за електролиза): се мери времето потребно за целосна електролиза и се пресметува количеството електричество како $Q = I \cdot t$, кое се поврзува со количеството аналит користејќи ја Фарадеевата константа, $F = e \cdot N_A = 96\,485 \text{ C/mol}$.

Корисен израз кој ги поврзува масата на продуктот добиен при електролизата со количеството електричество Q , струјата I , времето t , Фарадеевата константа F и бројот на електрони (n) што се разменува при редокс-процесот на електродата е следниот:

$$m = \frac{Q \cdot M}{F \cdot n} = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n}.$$

Кулометриските титрации се многу погодни бидејќи не е потребен стандарден раствор, чијашто улога ја игра струјата, т.е. електроните кои се контролираат со нејзино вклучување и исклучување, за што е потребен погоден начин за детекција на завршната точка. Единствен услов притоа е 100 % ефикасност на струјата, т.е. целото количество електричество да е употребено исклучиво за оксидација (или редукција) на аналитот.

Амперометрија е аналитичка техника при која се мери струјата во анализираниот раствор при фиксен потенцијал на работната електрода и токму **измерената струја е линеарно корелирана со концентрацијата на електроактивната супстанца**. Тоа значи дека прво се определува зависноста на струјата од концентрацијата со употреба на стандардни раствори, а потоа утврдената зависност се користи за пресметување на концентрацијата на аналитот од измерената струја за испитуваниот примерок.

Волтаметрија е име за повеќе различни електроаналитички методи кои се темелат на мерење на струјата во една ќелија при контролирано менување на потенцијалот на погодна работна електрода со мала површина при постоење на целосна концентрациона поларизација. Притоа електролизата се случува само на мал дел од испитуваниот раствор во близина на работната електрода, која е со мала површина и на која многу бргу се постигнува состојба на целосна концентрациона поларизација. Притоа струјата достигнува гранична вредност зависна линеарно од концентрацијата на аналитот, т.н. гранична или дифузиона струја:

$$i_d = k \cdot c(X)$$

Ова е основата за примена на волтаметриските техники, меѓу нив и поларографијата, за квантитативна анализа со примена на калибрација со серија стандардни раствори за конструирање на калибрациона права според горната равенка.

8.3. Кондуктометрија

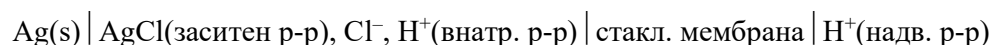
Кондуктометриските техники се темелат на мерење на електричниот отпор (резистанца, resistance) на растворите и пресметување на спроводливоста (кондуктанца, conductance). Овие техники се користат како:

- **директна кондуктометрија** – преку мерење на спроводливоста се донесуваат заклучоци за вкупната концентрација на присутните јони во растворот (на пр. за контрола на квалитет на дејонизирана вода), или
- **кондуктометриска титрација** – се следи текот на титрацијата на реакции при кои има различен тренд на промена на спроводливоста пред и по завршната точка (на пр. киселинско-базни реакции, таложење, образување стабилни комплекси и сл.).

При кондуктометриските титрации се добиваат титрациони криви составени од титрациони гранки, кои ги даваат трендовите на промената на спроводливоста во текот на титрацијата. Завршната точка на титрацијата се наоѓа во пресекот на овие прави.

Пример 8.1:

Стаклена мембранска електрода за мерење на рН има внатрешна референтна сребро-сребро-хлоридна електрода со раствор заситен со AgCl, а во кој концентрацијата на HCl изнесува 1 mol/L. Оваа електрода е потопена во пуфер со рН = 4,00. Шематски таа може да се запише на следниот начин:



Да се пресмета нејзиниот потенцијал:

A. во однос на стандардна водородна електрода,

B. ако внатрешниот раствор е 0,1 mol/L HCl.

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = +0,222 \text{ V}$$

Решение:

Потенцијалот на стаклената електрода е даден со изразот:

$$E = E_{\text{AgCl} \mid \text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log[\text{Cl}^-] + 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{надв. р-р}}}{[\text{H}^+]_{\text{внатр. р-р}}}$$

$$E = E_{\text{AgCl} \mid \text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log[\text{Cl}^-] + 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{внатр. р-р}}} + 0,0592 \text{ V} \cdot \log[\text{H}^+]_{\text{надв. р-р}}$$

Имајќи на ум дека составот на внатрешниот раствор не се менува, првите три члена во овој израз можат да се заменат со K и да се добие поедноставен израз:

$$E = K + 0,0592 \text{ V} \cdot \log[\text{H}^+]_{\text{надв. р-р}} = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_{\text{надв. р-р}}$$

A. $E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = +0,222 \text{ V}$

$[\text{Cl}^{-}] = 1 \text{ mol/L}$

$[\text{H}^{+}]_{\text{внатр. р-р}} = 1 \text{ mol/L}$

$[\text{H}^{+}]_{\text{надв. р-р}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

B. $E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = +0,222 \text{ V}$

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

$[\text{H}^{+}]_{\text{внатр. р-р}} = 0,1 \text{ mol/L}$

$[\text{H}^{+}]_{\text{надв. р-р}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

За пресметка се користи првиот од горните изрази, кој ја дава зависноста на потенцијалот на стаклената електрода од концентрациите на H^{+} и Cl^{-} во внатрешниот раствор и на H^{+} во надворешниот раствор:

$$A. E = +0,222 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log 1 + 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1} = +0,222 \text{ V} - 0,000 - 0,2368 \text{ V}$$

$$E = -0,0148 \text{ V}$$

B.

$$E = +0,222 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log 0,1 + 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,1} = +0,222 \text{ V} + 0,0592 \text{ V} - 0,1776 \text{ V}$$

$$E = +0,1036 \text{ V}$$

Пример 8.2:

Извршена е калибрација на стаклена електрода за определување на рН-вредноста на раствор на оцетна киселина. За калибрацијата се употребени пуфери со рН = 7,00 и 4,00, при што измерените потенцијали се $-0,3920 \text{ V}$ и $-0,2145 \text{ V}$, соодветно. Да се пресмета рН-вредноста на раствор на оцетна киселина чиј потенцијал е $-0,2564 \text{ V}$. Сите мерења се вршени при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Решение:

$$\text{pH}_1 = 7,00 \quad E_1 = -0,3920 \text{ V}$$

$$\text{pH}_2 = 4,00 \quad E_2 = -0,2145 \text{ V}$$

$$E = -0,2564 \text{ V}$$

$$\text{pH} = ?$$

Најнапред се запишува изразот за пресметување на електродниот потенцијал (израз за катјони, $\text{pK} = \text{pH}$) на стаклената електрода при мерењето на E за двата пуфера:

$$\begin{cases} E_1 = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_1 \\ E_2 = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_2 \end{cases}$$

од каде се добива:

$$\begin{cases} K = E_1 + 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_1 \\ K = E_2 + 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_2 \end{cases}$$

За мерењето на електродниот потенцијал на растворот на оцетна киселина со непозната вредност на рН може да се напише изразот:

$$E = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

и да се изрази рН:

$$\text{pH} = -\frac{E - K}{0,0592 \text{ V}} = \frac{K - E}{0,0592 \text{ V}}$$

Оттаму може да се пресмета pH користејќи ги двете мерења со стандардните пуфери:

1	2
$\text{pH} = \frac{E_1 + 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_1 - E}{0,0592 \text{ V}} = \frac{E_1 - E}{0,0592 \text{ V}} + \text{pH}_1$	$\text{pH} = \frac{E_2 + 0,0592 \text{ V} \cdot \text{pH}_2 - E}{0,0592 \text{ V}} = \frac{E_2 - E}{0,0592 \text{ V}} + \text{pH}_2$
$\text{pH} = \frac{-0,3920 \text{ V} - (-0,2564 \text{ V})}{0,0592 \text{ V}} + 7,00 = 4,71$	$\text{pH} = \frac{-0,2145 \text{ V} - (-0,2564 \text{ V})}{0,0592 \text{ V}} + 4,00 = 4,71$

Во случај на калибрација со еден стандарден пуфер за pH на стандардот и непознатиот раствор може да се запишат овие изрази:

$$\text{pH}_s = -\frac{E_s - K}{0,0592 \text{ V}} \quad \text{pH}_x = -\frac{E_x - K}{0,0592 \text{ V}}$$

и со одземање на првиот од вториот израз да се изведе следниот израз, кој се нарекува **работна дефиниција на pH според IUPAC**:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{E_x - E_s}{0,0592 \text{ V}}$$

Пример 8.3:

Флуоридна јоноселективна електрода е калибрирана со стандарден раствор на NaF (391,6 mg NaF во 1,000 L раствор) и притоа е прочитан потенцијал од -108 mV . Потоа електродата е потопена во примерок отпадна вода од производствена постројка и прочитан е потенцијал од -123 mV . Да се пресмета концентрацијата на флуориди во отпадната вода изразена во ppm. $M(\text{NaF}) = 41,99 \text{ g/mol}$, $M(\text{F}) = 19,00 \text{ g/mol}$

Решение:

$$m(\text{NaF}) = 391,6 \text{ mg}$$

$$V_s = 1,000 \text{ L}$$

$$E_s = -0,108 \text{ V}$$

$$E_x = -0,123 \text{ V}$$

$$m(\text{F}) = \frac{m(\text{NaF})}{M(\text{NaF})} \cdot M(\text{F})$$

$$m(\text{F}) = \frac{0,3916 \text{ g}}{41,99 \text{ g/mol}} \cdot 19,00 \text{ g/mol} = 0,1772 \text{ g}$$

$$\gamma_s(\text{F}) = \frac{m(\text{F})}{V} = \frac{177,2 \text{ mg}}{1,000 \text{ L}} = 177,2 \text{ ppm}$$

$$E_s = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \gamma_s$$

$$E_x = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \gamma_x$$

Со одземање на првата од втората равенка се добива:

$$E_x - E_s = K - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \gamma_x - K + 0,0592 \text{ V} \cdot \log \gamma_s.$$

Со средување на равенката се добива:

$$\frac{E_x - E_s}{0,0592 \text{ V}} = \log \frac{\gamma_s}{\gamma_x}.$$

Со антилогаритмирање на овој израз се добива:

$$10^{\left[\frac{(E_x - E_s)}{0,0592 \text{ V}}\right]} = \frac{\gamma_s}{\gamma_x} \text{ и оттука } \gamma_x = \frac{\gamma_s}{10^{\left[\frac{(E_x - E_s)}{0,0592 \text{ V}}\right]}} = \frac{1,772 \text{ ppm}}{0,5580} = 317,6 \text{ ppm}$$

$$\gamma_x(\text{F}^-) = 317,6 \text{ ppm}$$

Пример 8.4:

За определување на содржината на калциум во водата за пиење е употребена калциумова јоноселективна електрода. За таа цел најнапред е определен потенцијалот на растворот подготвен со двојно разредување на 50,0 mL од пробата. Измерениот потенцијал на разредениот раствор е $-0,0513 \text{ V}$. Кон овој раствор се додадени 2,00 mL стандарден раствор на Ca^{2+} со концентрација на калциумовите јони од $0,0500 \text{ mol/L}$. Потенцијалот на овој раствор е $-0,0442 \text{ V}$. Да се пресмета концентрацијата на калциум во водата за пиење.

Решение:

$$V = 50,0 \text{ mL}$$

$$V_1 = 100,0 \text{ mL}$$

$$E_1 = -0,0513 \text{ V}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = ?$$

$$V_s = 2,00 \text{ mL}$$

$$c_s(\text{Ca}^{2+}) = 0,0500 \text{ mol/L}$$

$$E_2 = -0,0442 \text{ V}$$

$$E_1 = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log c_1(\text{Ca}^{2+})$$

$$E_2 = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log c_2(\text{Ca}^{2+})$$

Со одземање на првата од втората равенка се добива:

$$E_2 - E_1 = K + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log c_2(\text{Ca}^{2+}) - K - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log c_1(\text{Ca}^{2+}).$$

Со средување на равенката се добива:

$$\frac{2 \cdot (E_2 - E_1)}{0,0592 \text{ V}} = \log \frac{c_2(\text{Ca}^{2+})}{c_1(\text{Ca}^{2+})}.$$

Со антилогаритмирање на овој израз се добива:

$$10^{\left[\frac{2(E_2-E_1)}{0,0592\text{ V}}\right]} = \frac{c_2(\text{Ca}^{2+})}{c_1(\text{Ca}^{2+})}$$

За да се определи концентрацијата на калциум во вториот раствор, треба да се земе предвид дека всушност се измешани два раствора со определен волумен:

$$n_2 = n_1 + n_s \quad \text{и} \quad V_2 = V_1 + V_s$$

$$c_2(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_2 = c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_1 + c_s(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_s$$

Овој израз се заменува во изразот со вклучените потенцијали:

$$10^{\left[\frac{2(E_2-E_1)}{0,0592\text{ V}}\right]} = \frac{c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_1 + c_s(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_s}{c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_2}$$

$$10^{\left[\frac{2(E_2-E_1)}{0,0592\text{ V}}\right]} \cdot c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_2 = c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_1 + c_s(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_s$$

$$10^{\left[\frac{2(E_2-E_1)}{0,0592\text{ V}}\right]} \cdot c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_2 - c_1(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_1 = c_s(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_s$$

$$c_1(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c_s(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_s}{10^{\left[\frac{2(E_2-E_1)}{0,0592\text{ V}}\right]} \cdot V_2 - V_1} = \frac{0,05\text{ mol/L} \cdot 0,002\text{ L}}{10^{\left[\frac{2 \cdot (-0,0442 + 0,0513)\text{ V}}{0,0592\text{ V}}\right]} \cdot 0,102\text{ L} - 0,100\text{ L}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol}}{1,74 \cdot 0,102\text{ L} - 0,100\text{ L}}$$

$$c_1(\text{Ca}^{2+}) = 1,29 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$$

Растворот е двојно разреден, така што концентрацијата на калциумови јони во почетниот раствор ќе биде:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 2,58 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$$

Пример 8.5:

Една стаклена рН-електрода има коефициент на селективност за H^+ во однос на Na^+ од $5 \cdot 10^{-14}$. Да се пресмета грешката во единици mV и рН што настанува ако електродата се користи за мерење во раствор во кој концентрацијата на Na^+ е $1,00\text{ mol/L}$, а концентрацијата на H^+ е:

A. $1,00 \cdot 10^{-10}\text{ mol/L}$

B. $1,00 \cdot 10^{-14}\text{ mol/L}$

Решение:

Општата равенка за пресметување на потенцијалот на јоноселективна електрода за даден вид јони (A) во присуство на други јони кои интерферираат (M, N,...) е:

$$E = K + \frac{0,0592\text{ V}}{z_A} \cdot \log\left(c(\text{A}) + k_{\text{M/A}} \cdot c(\text{M})^{z_A/z_M} + k_{\text{N/A}} \cdot c(\text{N})^{z_A/z_N} + \dots\right),$$

каде што со z_A , z_M , z_N се означени полнежите на соодветните јони, а со $k_{\text{M/A}}$ и $k_{\text{N/A}}$ се означени коефициентите на селективност, кои го даваат односот на одговорот на електродата за јоните M и N во однос на одговорот за јонот A. За стаклената електрода, во отсуство на Na^+ , изразот го има вообичаениот облик:

$$E_0 = K + 0,0592\text{ V} \cdot \log c(\text{H}^+),$$

а во присуство на Na^+ , како интерферентни јони, изразот ќе го добие следниот облик:

$$E_1 = K + 0,0592 \text{ V} \cdot \log(c(\text{H}^+) + k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} \cdot c(\text{Na}^+)).$$

За да се ослободиме од членот K , се користат две мерења, со и без интерферентните јони, и на тој начин може да се определи коефициентот на селективност или, ако тој е познат, може да се определи потенцијалот на електродата во присуство на интерферентните јони. Со одземање на првата од втората равенка се добива:

$$E_1 - E_0 = K + 0,0592 \text{ V} \cdot \log(c(\text{H}^+) + k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} \cdot c(\text{Na}^+)) - K - 0,0592 \text{ V} \cdot \log c(\text{H}^+).$$

Така можат да се добијат изразите:

$$E_1 = E_0 + 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{c(\text{H}^+) + k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} \cdot c(\text{Na}^+)}{c(\text{H}^+)}$$

$$E_1 - E_0 = 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{c(\text{H}^+) + k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} \cdot c(\text{Na}^+)}{c(\text{H}^+)}$$

$$k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot 10^{\frac{E_1 - E_0}{0,0592 \text{ V}}} - c(\text{H}^+)}{c(\text{Na}^+)}$$

$$k = 5 \cdot 10^{-14}, c(\text{Na}^+) = 1 \text{ mol/L}$$

A. $c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$	B. $c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$
$\Delta E = 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{c(\text{H}^+) + k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} \cdot c(\text{Na}^+)}{c(\text{H}^+)}$	
$\Delta E = 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{1 \cdot 10^{-10} + 5 \cdot 10^{-14} \cdot 1}{1 \cdot 10^{-10}}$	$\Delta E = 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{1 \cdot 10^{-14} + 5 \cdot 10^{-14} \cdot 1}{1 \cdot 10^{-14}}$
$\Delta E = 0,0592 \text{ V} \cdot \log 1,0005$	$\Delta E = 0,0592 \text{ V} \cdot \log 6$
$\Delta E = 1,285 \cdot 10^{-5} \text{ V}$	$\Delta E = 4,6066 \cdot 10^{-2} \text{ V}$
$\text{pH}_0 = -\log(1 \cdot 10^{-10}) = 10$	$\text{pH}_0 = -\log(1 \cdot 10^{-14}) = 14$
$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - \frac{E_1 - E_0}{0,0592 \text{ V}} = 10 - \frac{1,285 \cdot 10^{-5} \text{ V}}{0,0592 \text{ V}}$	$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - \frac{E_1 - E_0}{0,0592 \text{ V}} = 14 - \frac{4,6066 \cdot 10^{-2} \text{ V}}{0,0592 \text{ V}}$
$\text{pH}_1 = 9,9998$	$\text{pH}_1 = 13,222$

Пример 8.6:

При потенциометриска титрација на смеса од хлориди и јодиди во примерок со маса од 0,4550 g растворен во 100 mL дестилирана вода со стандарден раствор на AgNO_3 со концентрација од 0,0515 mol/L се добиени следните резултати:

V/mL	0	1,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	3,0	4,0
E/mV	-160	-130	-120	-110	-88	+75	+105	+128	+160	+180

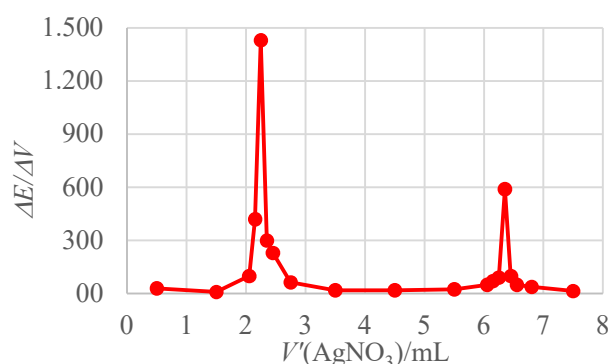
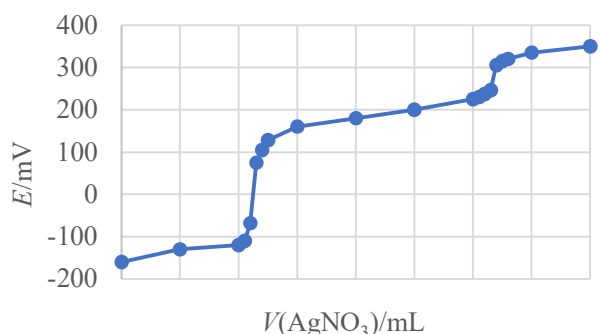
V/mL	5,0	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	7,0	8,0
E/mV	+200	+225	+235	+240	+246	+305	+310	+320	+335	+350

- A. Која електрода се користи како референтна, а која како индикаторска и зошто?
 B. Како се определуваат завршните точки на титрацијата?
 C. Да се пресмета масата на хлориди и јодиди во анализираната проба.
 $M(\text{I}) = 126,90 \text{ g/mol}$, $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g/mol}$.

Решение:

- A. Референтната електрода е заситена каломелова електрода (поврзана со растворот од пробата преку електролитен мост од KNO_3), а индикаторска електрода е сребрена електрода (метална индикаторска електрода од втор вид).
 B. Двете завршни точки се наоѓаат при најголемите промени на потенцијалот во однос на додадениот волумен, а тоа се определува табеларно и графички.

V/mL	E/mV	$\Delta E/\Delta V$	V'/mL
0	-160		
1,0	-130	30,0	0,50
2,0	-120	10,0	1,50
2,1	-110	100,0	2,05
2,2	-68	420,0	2,15
2,3	-75	1430,0	V_1 2,25
2,4	+105	300,0	2,35
2,5	+128	230,0	2,45
3,0	+160	64,0	2,75
4,0	+180	20,0	3,50
5,0	+200	20,0	4,50
6,0	+225	25,0	5,50
6,1	+230	50,0	6,05
6,2	+237	70,0	6,15
6,3	+246	90,0	6,25
6,4	+305	590,0	V_2 6,35
6,5	+315	100,0	6,45
6,6	+320	50,0	6,55
7,0	+335	37,5	6,80
8,0	+350	15,0	7,50



За волумен во завршната точка се зема оној во средината на интервалот (V') каде е забележана најголема промена на потенцијалот, така што:

- првата завршна точка е на $V_1 = 2,25 \text{ mL}$ (најголема промена меѓу 2,2 и 2,3 mL),
- втората завршна точка е на $V_2 = 6,35 \text{ mL}$ (најголема промена меѓу 6,3 и 6,4 mL).

- C. Првата завршна точка, V_1 , означува крај на титрацијата на јодиди (стандардниот електроден потенцијал на редукција на јодиди е помал од оној на хлориди), а втората завршна точка означува крај на титрацијата на хлориди.

$$\begin{aligned}
 c(\text{AgNO}_3) &= 0,0505 \text{ mol/L} & m(\Gamma) &= c(\text{AgNO}_3) \cdot V_1(\text{AgNO}_3) \cdot M(\Gamma) = 14,42 \text{ mg} \\
 V_1 &= 2,25 \text{ mL} & m(\Gamma) &= 0,0505 \text{ mol/L} \cdot 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 126,90 \text{ g/mol} \\
 V_2 &= 6,35 \text{ mL} & m(\text{Cl}^-) &= c(\text{AgNO}_3) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{Cl}) = 7,34 \text{ mg} \\
 & & m(\text{Cl}^-) &= 0,0505 \text{ mol/L} \cdot 4,10 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 35,453 \text{ g/mol} \\
 & & m(\Gamma) &= 14,4 \text{ mg}; \quad m(\text{Cl}^-) = 7,34 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Пример 8.7:

Еден раствор содржи јони на Co^{2+} (0,150 mol/L) и Cd^{2+} (0,050 mol/L). Да се пресмета:

- A. концентрацијата на Co^{2+} во растворот кога започнува таложењето на Cd^{2+} и
 B. потребниот потенцијал на катодата за концентрацијата на Co^{2+} да биде $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Решение:

Прво треба да се запишат равенките на редукција и Нернстовите изрази за потенцијалот на катодата и да се пресмета теоретскиот потенцијал потребен за почетокот на таложењето:

$$\begin{array}{l|l}
 \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s}) & E^\circ = -0,277 \text{ V} \\
 E_{\text{Co},1} = E_{\text{Co}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{c_1(\text{Co}^{2+})} & \\
 c_1(\text{Co}^{2+}) = 0,150 \text{ mol/L} & \\
 E_{\text{Co},1} = -0,277 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{0,150} & \\
 E_{\text{Co},1} = -0,277 \text{ V} - 0,0244 \text{ V} = -0,3014 \text{ V} & \\
 \hline
 \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s}) & E^\circ = -0,403 \text{ V} \\
 E_{\text{Cd},1} = E_{\text{Cd}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{c_1(\text{Cd}^{2+})} & \\
 c_1(\text{Cd}^{2+}) = 0,050 \text{ mol/L} & \\
 E_{\text{Cd},1} = -0,403 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{0,050} & \\
 E_{\text{Cd},1} = -0,403 \text{ V} - 0,0385 \text{ V} = -0,4415 \text{ V} &
 \end{array}$$

- A. Од добиените вредности за потенцијалите при кои би започнало таложењето следува дека прв ќе почне да се таложи кобалтот, при потенцијал на катодата од $-0,3014 \text{ V}$, а таложењето на кадмиумот ќе почне при $-0,4414 \text{ V}$. При оваа вредност на потенцијалот, концентрацијата на кобалтот ќе се пресмета од Нернстовата равенка:

$$E_{\text{Co},2} = -0,277 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{c_2(\text{Co}^{2+})} \quad \text{кога: } E_{\text{Co},2} = -0,4415 \text{ V}$$

$$\text{Оттука: } c_2(\text{Co}^{2+}) = 10^{\frac{2(-0,4415 \text{ V} + 0,277 \text{ V})}{0,0592 \text{ V}}} \rightarrow c_2(\text{Co}^{2+}) = 2,77 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- B. Потенцијалот на катодата при кој концентрацијата на Co^{2+} ќе биде $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L се пресметува од истата Нернстова равенка со внесување на таа концентрација:

$$E_{\text{Co},x} = -0,277 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{1 \cdot 10^{-5}} = -0,277 \text{ V} - 0,148 \text{ V} = -0,425 \text{ V}$$

$$\begin{aligned}
 \text{C. } A^{2+}: E_{A2} &= E_A^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{1,00 \cdot 10^{-5}} & B^{2+}: E_{B1} &= E_B^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{0,100} \\
 E_A > E_B &\rightarrow E_A^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{1 \cdot 10^{-5}} > E_B^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{0,100} \\
 E_A^\circ - 0,0592 \text{ V} \cdot \frac{5}{2} &> E_B^\circ - 0,0592 \text{ V} \cdot \frac{1}{2} \rightarrow E_A^\circ - E_B^\circ > 0,0592 \text{ V} \cdot 2 \\
 E_A^\circ - E_B^\circ &> +0,1184 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Аналогно се пресметува и за D и E и се добива +0,2763 V и +0,0789 V, соодветно.

Пример 8.9:

Една ќелија за електролиза работи со константна струја од 1,00 A. Да се пресмета колку време е потребно за да се исталожи:

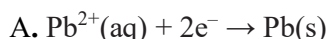
A. 1,00 g Pb на катодата.

B. 1,00 g PbO₂ на анодата.

Решение:

Од претходно дадениот израз (стр. 269) кој ја поврзува масата на продуктот од електролизата со количеството електричество Q , струјата I , времето t , Фарадеевата константа F и бројот на електрони n што се разменува при редокс процесот, може да се изведе израз за времето:

$$m = \frac{Q \cdot M}{F \cdot n} = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \rightarrow t = \frac{m \cdot F \cdot n}{I \cdot M}$$

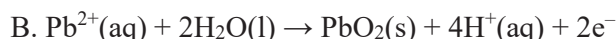


$$m(\text{Pb}) = 1,00 \text{ g}$$

$$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$$

$$I = 1,00 \text{ A}$$

$$t = \frac{1,00 \text{ g} \cdot 96485,33 \text{ C/mol} \cdot 2}{1,00 \text{ A} \cdot 207,2 \text{ g/mol}} = 931 \text{ s}$$



$$m(\text{PbO}_2) = 1,00 \text{ g}$$

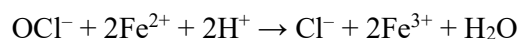
$$M(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g/mol}$$

$$I = 1,00 \text{ A}$$

$$t = \frac{1,00 \text{ g} \cdot 96485,33 \text{ C/mol} \cdot 2}{1,00 \text{ A} \cdot 239,2 \text{ g/mol}} = 807 \text{ s}$$

Пример 8.10:

Едно средство за белење е анализирано на тој начин што 2,00 mL од средството се пренесени во кулометричка ќелија за титрација во која се наоѓаат 80 mL раствор на Fe³⁺ со концентрација од 0,1 mol/L. Хипохлоритот од средството за белење е титриран со електролитички генерирани Fe²⁺ според равенката на реакцијата:



За постигнување на завршната точка на титрација при константна струја од 25,00 mA биле потребни 220,5 s. Да се пресмета концентрацијата на натриум хипохлорит (74,45 g/mol) во средството за белење и да се изрази во mg NaOCl/mL.

Решение:

Од равенката се забележува дека за редукција на 1 mol хипохлорит се потребни 2 mol Fe^{2+} , а за нив треба 2 · 1 електрон, што значи дека во равенката за n треба да се внесе 2.

$$I = 0,0250 \text{ A};$$

$$t = 210,5 \text{ s}$$

$$n = 2$$

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n} = \frac{0,0250 \text{ A} \cdot 210,5 \text{ s} \cdot 74,45 \text{ g/mol}}{96485,33 \text{ C/mol} \cdot 2} = 2,030 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Добиената маса на NaOCl се однесува на 2 mL од средството за белење. За да се пресмета масата во 1 mL, треба резултатот да се дели со 2 и се добива:

$$\gamma(\text{NaOCl}) = 1,015 \text{ mg/mL}$$

Пример 8.11:

Во еден примерок растително ткиво со маса од 2,50 g е анализиран цинк така што е извршена екстракција во воден раствор, а потоа екстрактот е дополнет до 50,00 mL со вода. Анализата на овој раствор е направена со волтаметрија и притоа е измерена гранична струја од 0,583 mA. Потоа во растворот се додадени 5,00 mL стандарден раствор на цинк со концентрација $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ и е измерена гранична струја од 1,35 mA. Да се пресмета количеството на цинк (65,38 g/mol) во растителното ткиво и да се изрази во μg цинк на 1 g ткиво.

Решение:

$$m = 2,50 \text{ g}$$

$$V_x = 50,00 \text{ mL}$$

$$i_{l,x} = 0,583 \text{ mA}$$

$$c_s = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$V_s = 5,00 \text{ mL}$$

$$i_{l,s} = 1,35 \text{ mA}$$

За зависноста на струјата од концентрацијата на цинк во првото и второто мерење може да се запише:

$$i_{l,x} = k \cdot c_x \quad i_{l,x+s} = k \cdot \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_2} \quad \text{каде: } V_2 = V_x + V_s$$

Ако се подели првиот со вториот израз и се среди, тогаш за c_x се добива израз кој е аналоген на оној кој се користи за стандарден додаток и кај оптичките методи (всушност секаде каде има линеарна зависност на мерената величина од концентрацијата):

$$\frac{i_{l,x}}{i_{l,x+s}} = \frac{c_x}{\frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_2}}$$

$$c_x = \frac{i_{l,x} \cdot c_s \cdot V_s}{i_{l,x+s} \cdot V_2 - i_{l,x} \cdot V_x}$$

$$c_x = \frac{0,583 \text{ mA} \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{1,35 \text{ mA} \cdot 55,00 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,583 \text{ mA} \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$w(\text{Zn}) = \frac{c_x \cdot V_x \cdot M(\text{Zn})}{m(\text{проба})}$$

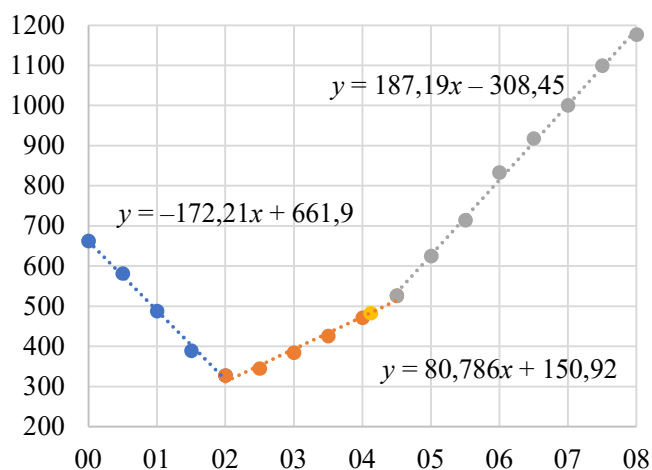
$$w(\text{Zn}) = \frac{7,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} \cdot 65,38 \text{ g/mol}}{2,50 \text{ g}} = \frac{1,01 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{1 \text{ g}} = 101 \text{ } \mu\text{g/g}$$

Пример 8.12:

При кондуктометриска титрација на смеса на оцетна и сулфурна киселина со стандарден раствор од NaOH со концентрација од 0,1058 mol/L се добиени вредностите дадени во табелата. Од експериментални податоци е конструиран прикажаниот график и трите равенки на правите. Да се пресметаат:

- завршните точки на титрацијата,
- масата на сулфурна и оцетна киселина во примерокот.

$V(\text{NaOH})/\text{mL}$	$R/(\text{k}\Omega)$	$\kappa/(\mu\text{S}/\text{cm})$
0,0	1,51	662
0,5	1,72	581
1,0	2,05	488
1,5	2,57	389
2,0	3,05	328
2,5	2,90	345
3,0	2,60	385
3,5	2,35	426
4,0	2,12	472
4,5	1,90	526
5,0	1,60	625
5,5	1,40	714
6,0	1,20	833
6,5	1,09	917
7,0	1,00	1000
7,5	0,91	1099
8,0	0,85	1176



Во графикот се дадени равенките на трите прави:

1. $y = -172,21x + 661,90$
2. $y = 80,786x + 150,92$
3. $y = 187,19x - 308,45$

Завршните точки на титрацијата се наоѓаат во пресеците на правите, и тоа:

V_1 = Првата завршна точка, во која е завршена титрацијата на силната киселина, е во пресекот на првата и втората права и се наоѓа со изедначување на првата и втората равенка на права:

$$-172,21x + 661,9 = 80,786x + 150,92 \rightarrow x = \frac{661,90 - 150,92}{80,786 + 172,21} = 2,02.$$

V_2 = Втората завршна точка, во која е завршена титрацијата на слабата киселина, е во пресекот на втората и третата права

$$80,786x + 150,92 = 187,19x - 308,45 \rightarrow x = \frac{150,92 + 308,45}{187,19 - 80,786} = 4,32.$$

Според тоа:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 0,1058 \text{ mol/L} \cdot 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 98,08 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,48 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 10,5 \text{ mg}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot [V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH})] \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1058 \text{ mol/L} \cdot (4,32 - 2,02) \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 60,05 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 14,61 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 14,61 \text{ mg}$$

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

- 8.1. Потенцијалот на заситена каломелова електрода на $37\text{ }^\circ\text{C}$ е $+0,2364\text{ V}$. Ако растворливоста на KCl на оваа температура е $3,42\text{ mol/L}$, да се пресмета електродниот потенцијал при оваа температура на каломелова електрода подготвена со раствор од KCl со концентрација:
- A. $1,00\text{ mol/L}$, B. $0,10\text{ mol/L}$, C. $0,01\text{ mol/L}$.
- 8.2. Да се пресмета теоретскиот потенцијал на платинска електрода потопена во секој од следните раствори:
- A. Sn^{4+} ($0,6000\text{ mol/L}$) + Sn^{2+} ($0,1000\text{ mol/L}$), $E^\circ = +0,151\text{ V}$.
B. HCl ($2,749\text{ mol/L}$) + H_2 ($1,000 \cdot 10^{-5}\text{ atm}$).
C. TiO^{2+} ($1,000\text{ mol/L}$) + Ti^{3+} ($0,0562\text{ mol/L}$) + HCl ($1,000\text{ mol/L}$), $E^\circ = +0,100\text{ V}$.
(Препорака: Прво да се запише равенката на полуреакцијата на електродата.)
- 8.3. Електрохемиската ќелија ЗКЕ | Ag_2CrO_4 (зас. p-p), CrO_4^{2-} ($x\text{ mol/L}$) | Ag се користи за определување концентрација на хроматни анјони, т.е. за определување на pCrO_4 . Да се пресметаат pCrO_4 и концентрацијата на хроматните јони ако измерениот потенцијал на ќелијата е $+0,382\text{ V}$.
 $E^\circ(\text{AgCrO}_4 | \text{Ag}) = +0,446\text{ V}$; $E_{\text{ЗКЕ}} = +0,244\text{ V}$.
- 8.4. Стаклена pH-електрода е потопена во пуфер со $\text{pH} = 4,28$ и притоа е измерена потенцијална разлика од $-0,135\text{ V}$ во однос на заситената каломелова електрода. Потоа стаклената електрода е потопена во друг раствор и измерена е потенцијална разлика од $-0,108\text{ V}$. Да се пресмета pH на вториот раствор.
- 8.5. Потенцијалната разлика меѓу стаклена и референтна електрода, прочитана кога стаклената електрода е потопена во раствор со $\text{pH} = 8,00$, е 133 mV . Да се пресмета за колку ќе се измени потенцијалната разлика ако pH на растворот се намали за 1 и ако се зголеми за 1.
- 8.6. Јоноселективна електрода за мерење на Ca^{2+} има коефициент на селективност за Ca^{2+} во однос на Na^+ од $0,0030$. Кога е потопена во раствор со концентрација на Ca^{2+} од $1,58 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$, таа покажува потенцијална разлика од $+0,171\text{ V}$ во однос на ЗКЕ. Да се пресмета потенцијалот (во однос на ЗКЕ) кој ќе биде измерен во раствор во кој концентрацијата на Ca^{2+} е иста, но присутен е и Na^+ со концентрација од:
- A. $0,200\text{ mol/L}$, B. $0,020\text{ mol/L}$, C. $0,002\text{ mol/L}$.
- 8.7. Потенцијалот на електрода селективна за нитрати, потопена во раствор на KNO_3 со концентрација од $1,64 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, бил $0,017\text{ mV}$. Во истиот раствор е додаден цврст KNO_2 за неговата концентрација да биде $4,76 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$ без да се измени волуменот. Измерениот потенцијал бил $-0,049\text{ V}$. Да се пресмета коефициентот на селективност на електродата за нитрати во присуство на нитритни јони.

- 8.8. Потенцијалот на калиумова јоноселективна електрода (во однос на ЗКЕ) потопена во 100 mL раствор на KCl со концентрација од $1,073 \cdot 10^{-3}$ mol/L е +362 mV. Во истиот раствор се додадени 594 mg NH₄Cl и измерениот потенцијал е +386 mV. Да се пресмета коефициентот на селективност на електродата за калиумови во однос на амониумови јони.
- 8.9. Земени се 5,00 mL од едно средство за чистење и разредени се со дестилирана вода до 100 mL. Во овој раствор е потопена јоноселективна електрода за амониумови јони и таа покажала потенцијал од +0,292 V во однос на ЗКЕ. Истата електрода потоа е потопена во стандарден раствор на амонијак со концентрација од $8,25 \cdot 10^{-3}$ mol/L и измерен е потенцијал на +0,312 V. Да се пресмета концентрацијата на NH₃ во средството за чистење.
- 8.10. Концентрацијата на калциум во еден раствор е анализирана со употреба на јоноселективна електрода за калциум како индикаторска и ЗКЕ како референтна електрода. Притоа се измерени потенцијалите на јоноселективната електрода, потопена во стандардни раствори, и во примерокот (дадени во табелата). Да се пресмета концентрацијата на калциум во примерокот користејќи ја калибрационата права конструирана од вредностите за стандардните раствори.

$c(\text{Ca}^{2+})/\text{mol L}^{-1}$	0,110	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	X
E_{Ca}/mV	+315	+288	+258	+231	+200	+236

- 8.11. Од резервоар со отпадна вода се земени 50,00 mL примерок, додаден е раствор на NaOH до pH = 13 и растворот е дополнет до 100,0 mL. Во него е потопена сулфидна јоноселективна електрода и измерен е потенцијал од +0,353 V во однос на ЗКЕ. Потоа во растворот се додадени 10,00 mL раствор на Na₂S со концентрација од $2,50 \cdot 10^{-3}$ mol/L и со истата електрода е измерен потенцијал од +0,340 V. Да се пресмета концентрацијата на сулфиди во примерокот и да се изрази во ppm.
- 8.12. Во примерок загадена вода со волумен од 50,00 mL е потопена електрода осетлива на Pb²⁺ и притоа е измерен потенцијал од -0,485 V во однос на ЗКЕ. Потоа во растворот се додадени 10,00 mL стандарден раствор на олово со концентрација $5,50 \cdot 10^{-3}$ mol/L и со истата електрода е измерен потенцијал од -0,441 V. Да се пресмета концентрацијата на олово во примерокот и да се изрази во ppm.
- 8.13. За определување на количеството флуориди во забна паста земен е примерок од 20,44 mg и е растворен во фосфатен пуфер со pH = 6,50. Во растворот е потопена флуоридна јоноселективна електрода и растворот е титриран со стандарден раствор на La(NO₃)₃ со концентрација 0,01834 mol/L. Притоа е мерен потенцијалот во однос на ЗКЕ и најголема промена, т.е. завршната точка на титрацијата, е забележана при потрошени 28,35 mL од стандардниот раствор. Да се пресмета содржината на флуориди во забната паста во ppm.

8.14. Да се пресмета за колку волти ќе се измени потенцијалот на јоноселективна електрода за Mg^{2+} , ако таа се потопи прво во раствор на MgCl_2 со концентрација $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, а потоа во раствор на MgCl_2 со концентрација $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

8.15. Смеса од калиум хлорид и калиум јодид со маса од 0,9915 g е растворена во 100 mL дестилирана вода. Земено се 5 mL од овој раствор, разредени се до 100 mL и титрирани се потенциометриски со стандарден раствор на AgNO_3 со $c = 0,0555 \text{ mol/L}$. Добиени се следните резултати:

V/mL	0	1,0	2,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	4,0
E/mV	-160	-140	-120	-98	-94	-89	-82	-75	+55	+65	+75	+85	+100

V/mL	5,0	6,0	7,0	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0
E/mV	+150	+200	+250	+258	+263	+270	+276	+284	+292	+342	+350	+354

- A. Да се напишат равенките на реакциите на електродата и Нернстовите равенки кои ја даваат зависноста на потенцијалот на индикаторската електрода од концентрацијата на хлориди/јодиди во растворот.
- B. Да се пресмета масата на хлориди и јодиди во титрираниот раствор.
- C. Да се пресмета масениот удел на KCl и KI во смесата.

$$M(\text{I}) = 126,90 \text{ g/mol}; M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g/mol}; M(\text{K}) = 39,19 \text{ g/mol}.$$

8.16. Fe(II) во примерок бунарска вода со волумен од 100 mL е определено со потенциометриска титрација со стандарден раствор на KMnO_4 со концентрација $0,0115 \text{ mol/L}$, при што се добиени следните резултати:

V/mL	0	1,0	2,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	5,0
E/mV	+110	+122	+135	+140	+145	+149	+153	+156	+165	+215	+228	+235	+240	+244	+260

Да се определи завршната точка на титрацијата и да се пресмета концентрацијата на железо во испитуваната вода во ppm. $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$.

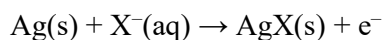
8.17. Во примерок алкохолан (A) и јаболков оцет (B) е анализирана содржината на оцетна киселина со pH-метричка титрација. Од секој примерок е земен 1,00 mL, разреден е со вода до 100 mL, изведена е титрација со стандарден раствор на NaOH со концентрација $0,4925 \text{ mol/L}$ и се добиени следните резултати:

V/mL	0	1,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	4,0	5,0
A. pH	2,50	2,68	2,90	3,04	3,22	3,35	3,52	3,76	4,02	4,20	4,66	8,78	9,44	10,28	11,19
B. pH	2,90	3,25	4,25	7,55	8,15	8,52	9,00	9,33	9,68	10,16	10,66	11,10	11,33	11,60	

Да се пресмета содржината на оцетна киселина во алкохолниот и јаболковиот оцет и да се изрази во g/100 mL. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g/mol}$.

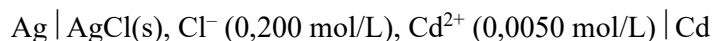
8.18. Потребно е да се изврши електрогравиметриска анализа со контрола на потенцијалот на катодата за да се определат Bi^{3+} и Sn^{2+} во раствор во кој концентрацијата на двата јона е $0,050 \text{ mol/L}$ и $\text{pH} = 1,50$. $E^\circ(\text{BiO}^+|\text{Bi}) = +0,320 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0,136 \text{ V}$.

- A. Да се пресмета теоретскиот катоден потенцијал на почетокот на таложењето на јонот кој полесно се редуцира.
- B. Да се пресмета концентрацијата на другите јони кои полесно се редуцираат на потенцијалот на кој започнува таложењето на јоните кои потешко се редуцираат.
- 8.19. Анјоните на халогените елементи можат да се исталожат на сребрената анода според реакцијата прикажана со равенката:



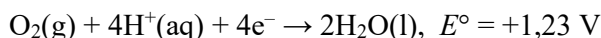
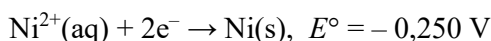
Ако за квантитативно таложење се смета постигнување на концентрација од $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ во растворот, да се пресмета и образложи:

- A. Дали е можно да се разделат хлоридни од бромидни анјони со контрола на анодниот потенцијал во раствор со исти почетни концентрации од $0,100 \text{ mol/L}$?
- B. Дали е можно разделување на хлоридни од јодидни анјони во раствор со почетни концентрации од $0,100 \text{ mol/L}$ на двата анјона?
- C. Дали е можно разделување на бромидни од јодидни анјони во раствор со почетни концентрации од $0,100 \text{ mol/L}$ на двата анјона?
- $E^{\circ}(\text{AgCl}|\text{Cl}^{-}) = +0,222 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{AgBr}|\text{Br}^{-}) = +0,073 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{AgI}|\text{I}^{-}) = -0,151 \text{ V}$.
- 8.20. За електрогравиметриско определување на кадмиум во присуство на хлоридни јони е употребена електрохемиската ќелија:

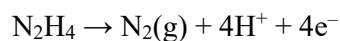


Да се пресмета приложениот потенцијал:

- A. кога низ ќелијата не тече струја,
- B. кога низ ќелијата тече струја од $1,00 \text{ mA}$, а нејзиниот електричен отпор е $30,0 \Omega$.
- 8.21. Во една електрогравиметриска анализа треба да се исталожи никел од раствор кој содржи $0,100 \text{ mol/L Ni}^{2+}$ во пуфериран раствор со $\text{pH} = 2,00$. На платинската анода се ослободува кислород со парцијален притисок од 1 atm . Ќелијата за електролиза има електричен отпор од $3,15 \Omega$ и работи на температура од 25°C . Да се пресметаат:
- A. приложениот термодинамички потенцијал што е потребен за да почне таложењето на никел со дадената концентрација,
- B. падот на напонот (IR) кој се јавува при течење на струја од $1,00 \text{ A}$ низ ќелијата,
- C. потребниот приложен потенцијал имајќи предвид дека наднапонот на кислород на платинската електрода изнесува $+0,85 \text{ V}$,
- D. применетиот потенцијал потребен кога концентрацијата на Ni^{2+} е $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, под претпоставка дека другите услови остануваат исти.



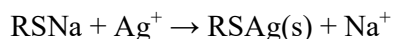
- 8.22. На катодата се исталожени 5,77 g цинк со протекување на струја од 7,1 A низ ќелијата за електролиза за време од 40 min. Да се пресмета оксидационата состојба на цинкот во водниот раствор кој бил подложен на електролиза.
 $M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol}$.
- 8.23. Примерок од една прочистена органска киселина со маса од 0,180 g е титриран кулометриски со електролитички генерирани хидроксидни јони за време од 5 min при константна струја од 0,514 A. Да се пресмета моларната маса на органската киселина ако n е еден.
- 8.24. А. Во една монета е анализирано сребро со електролиза. За таа цел е растворен дел од монетата со маса од 2,360 g во азотна киселина, а потоа е извршена електролиза на сребрената електрода чија маса пред и по електролизата била 24,125 g и 24,243 g, соодветно. Да се пресмета масениот удел на сребро во монетата.
В. Да се пресмета колку време ќе биде потребно за да се исталожи истото количество сребро на катодата доколку се користи константна струја од 0,850 A.
 $M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g/mol}$
- 8.25. Да се пресмета колку минути се потребни при струја од 0,50 A за да се исталожи 0,50 g сребро (107,87 g/mol) од раствор ако ефикасноста на струјата е 80,0 %.
(Помош: 80,0 % од струјата се користи за таложење на среброто.)
- 8.26. За анализа на примерок од бронза со кулометрија, примерок со маса од 0,442 g е растворен во киселина и дополнет до 500 mL. Потоа е направена електролиза на 10 mL од растворот при потенцијал од $-0,2 \text{ V}$ во однос на ЗКЕ, за што е искористен вкупен електричен полнеж од 16,11 C. Електролизата е продолжена при потенцијал од $-0,6 \text{ V}$ во однос на ЗКЕ и потрошени се 0,442 C. Стандардните потенцијали за редукција на паровите $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ и $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ се $+0,342$ и $-0,126 \text{ V}$, соодветно. Кој метал ќе се таложи прв и зошто? Да се пресмета масениот удел на олово и бакар во бронзата. $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$; $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$.
- 8.27. При електролиза на 100 mL раствор на $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ со концентрација од 0,0250 mol/L, на катодата се таложи никел при константна струја од 1,20 A. Да се пресмета колку % од никелот ќе останат во растворот по 5 min. $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}$.
- 8.28. Да се пресмета колку време е потребно за на катодата да се исталожат 99 % од бакарот од 250 mL раствор на CuSO_4 со концентрација од $2,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ при константна струја од 0,80 A? $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$.
- 8.29. Во еден примерок со маса од 2,102 g кулометриски е анализиран хидразин преку неговата оксидација (при константен потенцијал), која е прикажана со равенката:



Со ќелијата за електролиза е поврзана сребрена електрода за да се определи количеството електричество од реакцијата на оксидација на хидразинот. Ако масата на сребрената електрода се зголемила за 0,2815 g, да се пресмета уделот на хидразинот во анализираниот примерок.

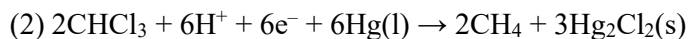
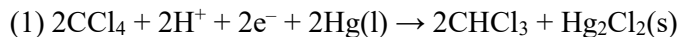
- 8.30. Анализиран е примерок со маса од 325,0 mg од т.н. германско сребро, кое е всушност легура на никел, бакар и цинк. Примерокот е растворен во киселина, разреден со вода и подложен на електролиза во автоматски кулометар при потенцијал на платинската електрода од $-0,20\text{ V}$ во однос на ЗКЕ, при што е искористено количество електричество од 59,2 C. Потоа електролизата е продолжена при потенцијал на електродата од $-0,65\text{ V}$ во однос на ЗКЕ и во оваа етапа се употребени 14,4 C електричество. На крајот, во третата фаза од електролизата, при потенцијал на електродата од $-1,10\text{ V}$ во однос на ЗКЕ, употребени се 24,7 C. Имајќи ги предвид стандардните редокс-потенцијали на паровите $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$; $\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$; $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, кои се: $-0,762\text{ V}$; $-0,257\text{ V}$; $+0,342\text{ V}$, соодветно, да се пресмета уделот на секој метал во легурата. $M(\text{Cu}) = 63,55\text{ g/mol}$; $M(\text{Ni}) = 58,69\text{ g/mol}$; $M(\text{Zn}) = 65,38\text{ g/mol}$.

- 8.31. Еден примерок од нафта со волумен од 10,00 mL и густина од 0,830 g/mL е интензивно мешан (клумкан) со 50 mL воден раствор на NaOH со концентрација 1 mol/L. Водната фаза е пренесена во ќелијата за електролиза која содржи сребрена анода и извршена е кулометричка титрација при константна струја од 10,0 mA на присутните меркаптани (органосулфурни соединенија со $-\text{SH}$ -група трансформирана во $-\text{SNa}$ во базна средина) според реакцијата опишана со равенката:



Да се пресмета масениот удел на сулфур во нафтата во mg/kg, ако за постигнувањето на завршната точка на титрацијата биле потребни 115 s. $M(\text{S}) = 32,07\text{ g/mol}$.

- 8.32. При потенцијал од $+1,0\text{ V}$ на живина катода (во однос на ЗКЕ) тетрахлорометан, CCl_4 , во метанол се редуцира до CHCl_3 (1), а при потенцијал од $+1,80\text{ V}$ добиениот CHCl_3 понатаму се редуцира до метан, CH_4 (2):



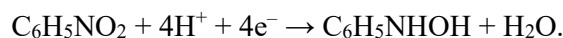
Примерок со маса од 0,440 g кој содржи CCl_4 , CHCl_3 и други органски супстанции, кои не се редуцираат при овие услови, е растворен во метанол и подложен на електролиза при потенцијал од $+1,0\text{ V}$ додека струјата да достигне вредност нула. Притоа кулометарот покажал дека за завршување на првата реакција биле потребни 14,22 C. Потоа потенцијалот на катодата бил поставен на $+1,8\text{ V}$ и за завршување на втората реакција на редукција биле потребни 74,8 C.

Да се пресмета масениот удел на CCl_4 и CHCl_3 во смесата. $M(\text{CCl}_4) = 153,82\text{ g/mol}$; $M(\text{CHCl}_3) = 119,38\text{ g/mol}$.

- 8.33. За серија стандардни раствори на Pb^{2+} се добиени вредности за дифузионата струја на живина електрода што капе дадени во табелата. Анализирани се вода од бунар и во неа е измерена дифузионата струја од 17,8 μA . Да се пресмета концентрацијата на олово во анализираниот вода во mol/L и ppm . $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$.

$c(\text{Pb}^{2+})/\text{mol/L}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
$i_d/\mu\text{A}$	7,5	14,8	36,8	71,5	144,0

- 8.34. Нитробензен од една смеса со маса од 120 mg е редуциран до фенилхидроксиламин при константен потенцијал на живина катода од +0,96 V (во однос на ЗКЕ) во реакцијата опишана со равенката:



Примерокот е растворен во 100 mL метанол и се смета дека реакцијата е завршена по 30 минути електролиза. Електронски кулометар поврзан со електролитичката ќелија покажува дека за редукцијата е употребено количество електричество од 24,68 C. Да се пресмета масениот удел на нитробензен во испитуваниот примерок. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123,11 \text{ g/mol}$.

- 8.35. Еден примерок од керамика е испитуван за тоа колку олово може да испушти така што е оставен 24 часа во 50,00 mL 4 % оцетна киселина. Потоа 40,00 mL од примерокот се пренесени во електрохемиска ќелија и измерена е гранична струја од 0,820 mA. Потоа во примерокот се додадени 5,00 mL стандарден раствор на олово со концентрација од 10,0 ppm и измерена е гранична струја од 1,18 mA при истите услови. Да се пресмета концентрацијата на олово во растворот добиен по 24-часовно „киснење“ во 4 % оцетна киселина.

- 8.36. При кондуктометриска титрација на оцетна киселина со стандарден раствор на NaOH (0,0885 mol/L), од експериментално добиените вредности за спроводливоста се добиени параметрите за правите, кои се дадени со следните равенки:

$$y = 29,595 \cdot x + 279,58 \text{ и } y = 214,17 \cdot x - 379,44$$

Да се пресмета завршната точка на титрацијата и масата на оцетна киселина во примерокот. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g/mol}$.

- 8.37. При кондуктометриска титрација на смеса на оцетна и сулфурна киселина со стандарден раствор на NaOH (0,09595 mol/L) се обработени експерименталните податоци и се добиени параметрите за правите, кои се дадени во табелата. Да се пресметаат завршните точки на титрацијата и масата на сулфурна и оцетна киселина во примерокот. $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g/mol}$; $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g/mol}$.

Права	Коефициент на правец	Отсечок од ординатата
1	-206,0	682,0
2	35,3	76,6
3	296,6	-1570,1

9. ОПТИЧКИ МЕТОДИ

9.1. Беров закон, апсорпција, емисија

При спектрофотометриските мерења се мери моќноста на зрачењето што поминува низ слепата проба (P_0) и моќноста на зрачењето што ја пропушта пробата (P) што содржи супстанца која го апсорбира зрачењето. P_0 и P се мерат истовремено или еднопосредно во зависност од моделот на инструментот. Односот помеѓу овие две величини претставува **трансмитанца**, која е дефинирана како $T = P/P_0$ и е бездимензионална величина. Таа може да има вредност од 0 до 1 или изразена во проценти од 0 до 100 %, а покажува колкав дел од упадното зрачење е пропуштено од страна на примерокот. Врската помеѓу трансмитанцата и **апсорбанцата** е дадена со изразите:

$$A = -\log T \quad \text{и} \quad T = 10^{-A}$$

При употреба на (спектро)фотометриските методи за квантитативна анализа се користи линеарната зависност на измерената апсорбанца од концентрацијата, дадена со едноставен израз кој е приказ на Беровиот закон:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

каде што се:

A – апсорбанца, бездимензионална величина,

c – количествена концентрација, $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ или $[\text{mol}/\text{L}]$,

l – дебелина на слојот на раствор или растојание меѓу ѕидовите на киветата, $[\text{dm}]$ или $[\text{cm}]$ (може да се означи и со b),

ε – моларен апсорпционен коефициент, $[\text{dm}^2 \text{ mol}^{-1}]$; $[\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ или $[\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ (во зависност од единицата за l).

Доколку се работи со масена концентрација, Беровиот закон може да биде изразен и како:

$$A = a \cdot l \cdot \gamma,$$

каде што се :

γ – масена концентрација, $[\text{g}/\text{L}]$, $[\text{mg}/\text{L}]$ или $[\text{ppm}]$ и сл.,

a – апсорпционен коефициент, $[\text{dm}^2 \text{ g}^{-1}]$, $[\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}]$ или $[\text{cm}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}]$.

При употреба на инструментални аналитички техники со кои се мери **моќноста на емитираното зрачење** од страна на ексцитирани атоми или молекули, исто така е утврдена линеарна зависност на измерената моќност од концентрацијата на видот што емитира зрачење, која се претставува како:

$$I = k \cdot c,$$

каде што се:

I – измерена величина пропорционална со моќноста на емитираното зрачење изразена како број,

k – константа на пропорционалност,

c – концентрација (може да биде количествена или масена).

При квантитативна анализа, со мерење на моќноста на апсорбираното или емитираното зрачење, неопходна е употребата на еден или повеќе стандардни раствори. При употреба на **еден стандарден раствор**, или т.н. **калибрација во една точка**, прво се определува моларниот апсорпционен коефициент, односно апсорпциониот коефициент, а потоа се пресметува концентрацијата на анализот користејќи го истиот израз кој ја претставува зависноста на мерената величина од концентрацијата.

Повообичаено е, при квантитативна анализа, да се користи калибрација со помош на **серија стандардни раствори** за да се конструира **калибрационен дијаграм**, кој се нарекува **калибрациона права** ако постои линеарна зависност помеѓу мерената величина и концентрацијата. Кај оптичките методи, по мерењето на апсорбанцата или моќноста на емитираното зрачење, се определува оваа линеарна зависност која се опишува со равенката на калибрационата права која има облик:

$$y = ax + b,$$

каде што се:

y – мерената величина која е зависнопроменлива (апсорбанца, моќност на емитираното зрачење и сл.),

x – концентрација (независно променливата величина),

a – коефициент на правец на калибрационата права (анг. slope) и

b – отсечок од ординатата (анг. intercept).

Пример 9.1:

Да се изразат трансмитанците во %, ако се зададени соодветните вредности за апсорбанците:

- | | |
|----------|----------|
| A. 0,064 | D. 0,556 |
| B. 0,189 | E. 0,873 |
| C. 0,318 | F. 1,161 |

Решение:

Вредностите на апсорбанцата можат да се претворат во соодветните вредности за трансмитанца со употреба на изразот $T = 10^{-A}$ (се користи соодветната функција на калкулаторот за антилогаритмирање). Се добива трансмитанца изразена како удел од 0 до 1 и треба да се помножи со 100 % за да се изрази во проценти.

- | | |
|--------------------------------------|-----------|
| A. $10^{-0,064} \cdot 100 = 86,3 \%$ | D. 27,8 % |
| B. $10^{-0,189} \cdot 100 = 64,7 \%$ | E. 13,4 % |
| C. $10^{-0,318} \cdot 100 = 48,1 \%$ | F. 6,9 % |

Пример 9.2:

Да се изразат следниве трансмитанци во апсорбанци:

- | | |
|-----------|----------|
| A. 0,047 | D. 0,500 |
| B. 15,3 % | E. 0,750 |
| C. 25,0 % | F. 100 % |

Решение:

Вредностите на апсорбанцата можат да се претворат во соодветните вредности за трансмитанца со употреба на изразот $A = -\log T$ (се користи соодветната функција на калкулаторот за логаритмирање; треба да се внимава: се пресметува со примена на трансмитанца изразена како удел од 0 до 1, а не во проценти!).

- | | |
|---------------------------|----------|
| A. $-\log(0,047) = 1,328$ | D. 0,301 |
| B. $-\log(0,153) = 0,815$ | E. 0,204 |
| C. $-\log(0,250) = 0,602$ | F. 0,000 |

Пример 9.3:

За раствор на KMnO_4 со концентрација $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ е измерена трансмитанца од 32,5 % на бранова должина од 525 nm. Да се пресметаат апсорбанцата на растворот и моларниот апсорпционен коефициент ако се знае дека должината на слојот низ кој минува зрачењето е 1,50 cm.

Решение:

$$c = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$T = 32,5 \% = 0,325$$

$$l = 1,50 \text{ cm}$$

$$\lambda = 525 \text{ nm}$$

$$A = -\log T = -\log(0,325) = 0,488$$

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c} = \frac{0,488}{1,50 \text{ cm} \cdot 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 2169 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Пример 9.4:

Раствор со концентрација на АТР од 10^{-5} mol/L има трансмитанца од 0,702 (70,2 %) на 260 nm во кивета со дебелина од 1,00 cm. Да се пресметаат:

- Апсорбанцата на растворот во кивета од 1,00 cm и во кивета од 3,00 cm.
- Трансмитанцата на растворот во кивета од 3,00 cm.
- Апсорбанцата и трансмитанцата на раствор со 5 пати поголема концентрација, во кивета од 1,00 cm.

Решение:

$$c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$T = 70,2 \% = 0,702$$

$$\lambda = 260 \text{ nm}$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

A. A_0 при $l = 1,00$ cm A_1 при $l = 3,00$ cm

$$A_0 = -\log 0,720 = 0,154$$

$$\frac{A_1}{A_0} = \frac{\varepsilon \cdot 3 \cdot l \cdot c}{\varepsilon \cdot l \cdot c} = 3$$

$$A_1 = 3 \cdot A_0 = 3 \cdot 0,154 = 0,462$$

B. T_0 при $l = 1,00$ cm T_1 при $l = 3,00$ cm

$$T_1 = 10^{-A_1} = 10^{-0,462} = 0,345$$

$$T_1 = 0,345 \cdot 100 \% = 34,5 \%$$

C. A_2 при $l = 5,00$ cm

$$\frac{A_2}{A_0} = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot 5 \cdot c}{\varepsilon \cdot l \cdot c} = 5$$

$$A_2 = 5 \cdot A_0 = 5 \cdot 0,154 = 0,770$$

$$T_2 = 10^{-A_2} = 10^{-0,770} = 0,170$$

$$T_1 = 0,170 \cdot 100 \% = 17,0 \%$$

Пример 9.5:

Аминокиселината тирозин има апсорпционен максимум на 290 nm. Зементи се 0,1528 g од примерок кој содржи тирозин и по соодветна обработка на примерокот за изолација на тирозин конечниот раствор е дополнет до 100,0 mL. Од него се зементи 2 mL и измерена е апсорбанца од 0,186 во кивета со дебелина од 2,00 cm. Стандарден раствор на тирозин (181 g/mol) е подготвен со растворање на 27,2 mg чист тирозин во 50,0 mL дестилирана вода. Од овој раствор 5,00 mL се ставени во волуметриска колба од 100 mL, која е дополнета до ознаката. Апсорбанцата на овој раствор при 290 nm е 0,279 во кивета со дебелина од 1,00 cm. Да се пресмета масениот удел на тирозин во анализираниот примерок.

Решение:

Стандард:

$$m_s = 27,2 \text{ mg}$$

$$V_{s,0} = 50,0 \text{ mL}$$

$$V_{s,0} = 5,00 \text{ mL} \rightarrow V_{s,1} = 100,0 \text{ mL}$$

$$A_s = 0,279$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

Проба:

$$\lambda = 290 \text{ nm}$$

$$m_x = 0,2162 \text{ g}$$

$$V_x = 100,0 \text{ mL}$$

$$A_x = 0,186$$

$$l = 2,00 \text{ cm}$$

Од податоците за стандардниот раствор прво се пресметува моларниот апсорпционен коефициент:

$$c_{s,0} = \frac{m_s}{M \cdot V_{s,0}} = \frac{27,2 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{181 \text{ g/mol} \cdot 0,050 \text{ L}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_{s,1} = \frac{c_{s,0} \cdot V_{s,0}}{V_{s,1}} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 0,0050 \text{ L}}{0,1000 \text{ L}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\varepsilon = \frac{A_s}{l_s \cdot c_{s,1}} = \frac{0,279}{1,00 \text{ cm} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1860 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Потоа се пресметува концентрацијата на тирозин во растворот на пробата, за на крајот да се определи масениот удел во почетниот цврст примерок:

$$c_x = \frac{A_x}{l_x \cdot \varepsilon} = \frac{0,186}{2,00 \text{ cm} \cdot 1860 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$w_x = \frac{c_x \cdot V_x \cdot M}{m_x} \cdot 100\%$$

$$w_x = \frac{5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,1000 \text{ L} \cdot 181 \text{ g/mol}}{0,1616 \text{ g}} \cdot 100\% = 0,00560 \cdot 100\%$$

$$w_x = 0,560\%$$

Пример 9.6:

За определување на содржината на една супстанца со помош на спектрофотометар пробата е подготвена така што 10,00 mL од анализираниот раствор се ставени во волуметриска колба од 50 mL, додаден е пуфер и средство за комплексирање, па колбата е дополнета до ознаката со дестилирана вода. Апсорбанцата на слепата проба изнесува 0,005, додека на подготвениот раствор за анализа апсорбанцата е 0,244. Колкава маса од анализираниот се содржи во 1,00 L од растворот, ако се знае дека неговата моларна маса изнесува 115,72 g/mol, а моларниот апсорпционен коефициент на образуваниот комплекс е $2,18 \cdot 10^5 \text{ dm}^2/\text{mol}$? Анализата е правена во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm.

Решение:

$$V_o = 10,00 \text{ mL}$$

$$V = 50,00 \text{ mL}$$

$$A_{\text{реф.}} = 0,005$$

$$A = 0,244$$

$$m = ?$$

$$V_{\text{вк.}} = 1,00 \text{ L}$$

$$M = 115,72 \text{ g/mol}$$

$$\varepsilon = 2,18 \cdot 10^5 \text{ dm}^2/\text{mol}$$

$$l = 1,00 \text{ cm} = 0,100 \text{ dm}$$

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$A - A_{\text{реф.}} = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$c = \frac{A - A_{\text{реф.}}}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,244 - 0,005}{0,100 \text{ dm} \cdot 2,18 \cdot 10^5 \text{ dm}^2/\text{mol}}$$

$$c = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Сега може да се определи масата на компонентата што се содржи во колбата од 50 mL:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05 \text{ dm}^3 \cdot 115,72 \text{ g/mol}$$

$$m = 6,3646 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Ова е масата на компонентата во растворот од 50 mL, но масата е иста и во растворот од 10 mL. Имено, растворот од 50 mL е добиен со разредување на 10-те mL од почетниот раствор. При разредување количеството и масата на супстанцата не се менуваат. Според тоа:

$$m = 6,3646 \cdot 10^{-5} \text{ g} \rightarrow 10 \text{ mL раствор}$$

$$m = 6,3646 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ mL раствор}$$

$$m = 6,36 \text{ mg}$$

Пример 9.7:

Протеини во раствор можат да се определат со употреба на повеќе методи, и тоа:
 – *колориметриски* – базирано на биуретската реакција на Cu^{2+} со пептиди во алкална средина, при што се добива виолетов комплекс со апсорпционен максимум на 540 nm;

– *директно спектрофотометриски* – со мерење на апсорбанцата на 280 nm каде протеините имаат апсорпционен максимум поради присуството на ароматични аминокиселини.

Раствор на протеин (0,30 mL) е разреден со 0,90 mL вода. На 0,50 mL од разредениот раствор се додадени 4,5 mL биуретски реагенс (раствор на бакар(II) суфат, натриум хидроксид и калиум натриум тартарат) за да се добие виолетов комплекс. Измерената апсорбанца на 540 nm е 0,180 во кивета со дебелина 1,00 cm. Во стандарден раствор (0,50 mL, кој содржи 4,0 mg протеин/mL) се додадени 4,5 mL биуретски реагенс и е измерена апсорбанца од 0,120 во истата кивета. Да се пресмета концентрацијата на протеини во нераздениот непознат примерок.

Решение:

Стандард:

$$\gamma_{s,0} = 4,0 \text{ mg/mL}$$

$$V_{s,0} = 0,50 \text{ mL} \rightarrow V_{s,1} = 5,00 \text{ mL}$$

$$A_s = 0,120$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

Проба:

$$V_{x,0} = 0,30 \text{ mL} \rightarrow V_{x,1} = 1,20 \text{ mL}$$

$$V_{x,2} = 0,50 \text{ mL} \rightarrow V_{x,3} = 5,00 \text{ mL}$$

$$A_x = 0,180$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

Прво се пресметува концентрацијата на разредениот стандард. Потоа се запишуваат изразите за апсорбанцата на стандардот и пробата, па со поставување на нивниот однос се изведува израз за пресметување на концентрацијата на протеини во разредената проба. Накрај се пресметува концентрацијата на протеини во почетната проба земајќи ги предвид двете разредувања.

$$\gamma_{s,1} = \frac{\gamma_{s,0} \cdot V_{s,0}}{V_{s,1}} = \frac{4,0 \text{ mg/mL} \cdot 0,50 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} = 0,40 \text{ mg/mL}$$

$$A_x = a \cdot l \cdot \gamma_{x,2} \text{ и } A_{s,1} = a \cdot l \cdot \gamma_{s,1} \rightarrow \frac{A_x}{A_s} = \frac{a \cdot l \cdot \gamma_{x,2}}{a \cdot l \cdot \gamma_{s,1}}$$

$$\gamma_{x,2} = \frac{A_x}{A_s} \cdot \gamma_{s,1} = \frac{0,18}{0,12} \cdot 0,4 \text{ mg/mL} = 0,6 \text{ mg/mL}$$

$$\gamma_{x,0} = \gamma_{x,2} \cdot \frac{V_{x,3}}{V_{x,2}} \cdot \frac{V_{x,1}}{V_{x,0}} = 0,6 \text{ mg/mL} \cdot \frac{5,0 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL}} \cdot \frac{1,2 \text{ mL}}{0,3 \text{ mL}} = 24,0 \text{ mg/mL}$$

Пример 9.8:

Билирубинот во крвниот серум покажува силна апсорпција на бранова должина од 461 nm, а незначителна на 551 nm. Од друга страна, апсорпцијата на хемоглобинот е приближно еднаква на двете бранови должини. Поради тоа може на едноставен начин да се определи концентрацијата на билирубин, преку мерење на апсорбанцата на двете бранови должини. Примерок од серум со волумен од 20,0 μL е разреден до 1,0 mL со цитратен пуфер (pH = 8,8) и неговата апсорбанца на 461 и 551 nm е 0,910 и 0,695, соодветно. Потоа 20 μL стандарден раствор на билирубин (50 $\mu\text{g/mL}$) е подготвен на истиот начин и измерени се апсорбанци од 0,404 и 0,021 на 461 и 551 nm, соодветно. Да се пресмета концентрацијата на билирубин во крвниот серум (во $\mu\text{g/mL}$).

Решение:

Стандард:

$$V_{s,0} = 20,0 \mu\text{L} \rightarrow V_{s,1} = 1,0 \text{ mL}$$

$$\rho = 50 \mu\text{g/mL}$$

$$A_{s,461} = 0,404$$

$$A_{s,551} = 0,021$$

Проба:

$$V_x = 20,0 \mu\text{L} \rightarrow V_{x,1} = 1,0 \text{ mL}$$

$$A_{x,461} = 0,910$$

$$A_{x,551} = 0,695$$

Поради присуството на хемоглобин во пробата, треба да се одземе апсорбанцата на 551 nm од таа на 461 nm и за стандардот и за пробата (на тој начин се компензира апсорбанцата на хемоглобинот во пробата, но мора да се одземе и за стандардот, за да се третираат на ист начин). Бидејќи и од пробата и од стандардот е земен ист волумен и двата се разредуваат до ист конечен волумен, нема потреба од пресметување на разредувањето на стандардот, па резултатот за пробата се добива директно.

Се запишуваат изразите за апсорбанцата на стандардот и на пробата и се поставува нивниот однос, за да се изведе израз за пресметување на концентрацијата на билирубин во пробата:

$$A_{x,461} - A_{x,551} = a \cdot l \cdot \gamma_x$$

$$A_{s,461} - A_{s,551} = a \cdot l \cdot \gamma_s$$

$$\frac{A_{x,461} - A_{x,551}}{A_{s,461} - A_{s,551}} = \frac{a \cdot l \cdot \gamma_x}{a \cdot l \cdot \gamma_s}$$

$$\gamma_x = \frac{A_{x,461} - A_{x,551}}{A_{s,461} - A_{s,551}} \cdot \gamma_s = \frac{0,910 - 0,695}{0,404 - 0,021} \cdot 50 \text{ ppm} = 28 \text{ ppm}$$

Пример 9.9.

Определувањето на железо во вода за пиење се врши спектрофотометриски. За да се добие обоен комплекс на железото, кој е погоден за анализа со UV-VIS спектрофотометар, се користи 1,10-фенантролин. По соодветна подготовка, растворот се спектрофотометрира на бранова должина од 508 nm. При мерењето на апсорбанцата на слепата проба е добиена вредност од 0,008. Апсорбанцата измерена на стандардниот раствор на Fe^{2+} со концентрација $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ е 0,558.

Примерокот од вода за пиење земен од чешма покажува апсорбанца од 0,059. Доколку се земе проба од топла вода од истата чешма и се анализира за содржината на железо на истиот начин, се добива апсорбанца која изнесува 0,077. Колкава е масената концентрација на железото (55,845 g/mol) во ладната и топлата вода? Колку изнесува вредноста на моларниот апсорпционен коефициент на комплексот кој го гради железото со 1,10-фенантролин? Да се смета дека експериментите се изведувани во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm.

Решение:

$$A_{\text{реф.}} = 0,008$$

$$c_o(\text{Fe}^{2+}) = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$A_o = 0,558 \quad A_{\text{л.}} = 0,059 \quad A_{\text{т.}} = 0,077$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

$$\gamma_{\text{л.}}(\text{Fe}) = ?; \gamma_{\text{т.}}(\text{Fe}) = ?$$

За да се определи моларниот апсорпционен коефициент на комплексот, потребно е да се искористат вредностите на апсорбанцата и концентрацијата на стандардниот раствор:

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$A_o - A_{\text{реф.}} = c_o(\text{Fe}^{2+}) \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{A_o - A_{\text{реф.}}}{c_o(\text{Fe}^{2+}) \cdot l} = \frac{0,558 - 0,008}{5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,100 \text{ dm}}$$

$$\varepsilon = 1,1 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Познавајќи ја вредноста за ε , може да се пристапи кон определување на количествената концентрација на железото во ладната и топлата вода:

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$A_{\text{л.}} - A_{\text{реф.}} = c(\text{Fe}^{2+})_{\text{л.}} \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$c(\text{Fe}^{2+})_{\text{л.}} = \frac{A_{\text{л.}} - A_{\text{реф.}}}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,059 - 0,008}{0,100 \text{ dm} \cdot 1,1 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 4,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$A_{\text{т.}} - A_{\text{реф.}} = c(\text{Fe}^{2+})_{\text{т.}} \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$c(\text{Fe}^{2+})_{\text{т.}} = \frac{A_{\text{т.}} - A_{\text{реф.}}}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,077 - 0,008}{0,100 \text{ dm} \cdot 1,1 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 6,27 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$\gamma(\text{Fe}^{2+})_{\text{л.}} = c(\text{Fe}^{2+})_{\text{л.}} \cdot M(\text{Fe}) = 4,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \cdot 55,845 \text{ g/mol} = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$$

$$\gamma(\text{Fe}^{2+})_{\text{т.}} = c(\text{Fe}^{2+})_{\text{т.}} \cdot M(\text{Fe}) = 6,27 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \cdot 55,845 \text{ g/mol} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$$

Пример 9.10:

Содржината на железо во вода за пиење, освен со помош на 1,10-фенантролин, може да се определи и со сулфосалицилна киселина. Така, кон 20,00 mL проба земена за анализа се додадени сулфосалицилна киселина и дестилирана вода. Растворот е подготвен во волуметриска колба од 100,0 mL. Апсорбанцата на овој раствор на бранова должина од 505 nm е 0,078. Да се определи масената концентрација на железо во водата за пиење ако анализата е направена во кивета со растојание на сидовите од 2,00 cm. Моларниот апсорпционен коефициент на комплексот на железо со сулфосалицилна киселина при 505 nm е $1,81 \cdot 10^4 \text{ dm}^2/\text{mol}$. Колкава е вредноста на трансмитанцата на почетниот раствор пред разредувањето?

Решение:

$$\begin{aligned} V_0 &= 20,00 \text{ mL} & V &= 100,0 \text{ mL} \\ A &= 0,078 & \varepsilon &= 1,81 \cdot 10^4 \text{ dm}^2/\text{mol} \\ l &= 2,00 \text{ cm} = 0,200 \text{ dm} & \gamma_0 &= ?; T_0 = ? \end{aligned}$$

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$c = \frac{A}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,078}{0,200 \text{ dm} \cdot 1,81 \cdot 10^4 \text{ dm}^2/\text{mol}}$$

$$c = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Ова е вредноста на концентрацијата во растворот подготвен за анализа (100 mL). Ако се земе предвид разредувањето, за концентрацијата во почетниот раствор се добива:

$$c_0 \cdot V_0 = c \cdot V$$

$$c_0 = \frac{c \cdot V}{V_0} = \frac{2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 100,0 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}}$$

$$c_0 = 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\gamma_0 = c_0 \cdot M = 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 55,845 \text{ g/mol}$$

$$\gamma_0 = 6,003 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$$

Апсорбанцата на почетниот раствор може да се определи преку масената концентрација γ_0 :

$$A_0 = c_0 \cdot l \cdot \varepsilon, \quad c_0 = \frac{\gamma_0}{M} \quad \rightarrow \quad A_0 = \frac{\gamma_0}{M} \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$A_0 = \frac{6,003 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3}{55,845 \text{ g/mol}} \cdot 0,200 \text{ dm} \cdot 1,81 \cdot 10^4 \text{ dm}^2/\text{mol} = 0,389$$

За да се добие трансмитанцата на почетниот раствор,

$$A_0 = -\log T_0 \quad \rightarrow \quad T_0 = 10^{-A_0} = 10^{-0,389} = 0,408.$$

Пример 9.11:

Стандарден раствор на Mn^{2+} со масена концентрација $60,0 \text{ mg/dm}^3$ е искористен за спектрофотометриско определување на манган во проба од челик. Стандарден раствор со волумен од $10,00 \text{ mL}$ е внесен во волуметриска колба и е разреден до $50,00 \text{ mL}$. Апсорбанцата на овој раствор изнесува $0,343$ во кивета со дебелина на слојот на растворот од $1,00 \text{ cm}$. За анализа на содржината на манган, биле извагани $0,8348 \text{ g}$ проба од некоја легура и целата проба е растворена во киселина. Растворот е собран во волуметриска колба од $250,0 \text{ mL}$. Од овој раствор се земени $50,00 \text{ mL}$ и дополнително се разредени до волумен од $100,0 \text{ mL}$. Апсорбанцата на последниот раствор е измерена во истата кивета и изнесува $0,522$. Колкав е масениот удел на манган ($54,94 \text{ g/mol}$) во легурата?

Решение:

За стандардот:

$$\gamma_0(\text{Mn}^{2+}) = 60,0 \text{ mg/dm}^3$$

$$V_0(\text{Mn}^{2+}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$V(\text{Mn}^{2+}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$A = 0,343$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

$$w(\text{Mn}) = ?$$

За пробата:

$$m(\text{проба}) = 0,8348 \text{ g}$$

$$V_0(\text{p-p}) = 250,0 \text{ mL}$$

$$V(\text{p-p}) = 50,00 \text{ mL}$$

$$V_1(\text{p-p}) = 100,0 \text{ mL}$$

$$A_1(\text{p-p}) = 0,522$$

Најнапред е потребно да се определи моларниот апсорпционен коефициент од мерењата на стандардниот раствор, имајќи го предвид разредувањето:

$$\gamma_0 \cdot V_0 = \gamma \cdot V$$

$$\gamma = \frac{\gamma_0 \cdot V_0}{V} = \frac{60,0 \text{ mg/dm}^3 \cdot 10,00 \text{ mL}}{50,00 \text{ mL}} = 12,0 \text{ mg/dm}^3$$

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon, \quad c = \frac{\gamma}{M}$$

$$A = \frac{\gamma}{M} \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{A \cdot M}{\gamma \cdot l} = \frac{0,343 \cdot 54,94 \text{ g/mol}}{12,0 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3 \cdot 0,100 \text{ dm}}$$

$$\varepsilon = 1,570 \cdot 10^4 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

За обработка на пробата се добива:

$$A_1 = c_1 \cdot l \cdot \varepsilon$$

$$c_1 = \frac{A_1}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,522}{0,100 \text{ dm} \cdot 1,570 \cdot 10^4 \text{ dm}^2/\text{mol}}$$

$$c_1 = 3,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$m = c_1 \cdot V_1(p-p) \cdot M(\text{Mn}) = 3,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,100 \text{ dm}^3 \cdot 54,94 \text{ g/mol}$$

$$m = 1,824 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow \text{во } 100 \text{ mL (одговара на } 50 \text{ mL)}$$

$$m = 9,12 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow \text{целата проба (250 mL)}$$

За да се определи масениот удел:

$$w(\text{Mn}) = \frac{m}{m(\text{проба})} \cdot 100 \% = \frac{9,12 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,8348 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$w(\text{Mn}) = 1,09 \%$$

Пример 9.12:

Моларниот апсорпционен коефициент на фенол во воден раствор на 211 nm е $6,17 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Да се пресмета концентрациското подрачје во кое растворот на фенолот ќе имаат трансмитанца поголема од 10 %, а помала од 90 % ако мерењата се вршат во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm.

Решение:

$$\lambda = 211 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = 6,15 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_1 = 10 \% = 0,10$$

$$T_2 = 90 \% = 0,90$$

$$l = 1,00 \text{ cm}$$

Прво треба да се пресметаат апсорбанците соодветни на дадените трансмитанци, а потоа и концентрациите:

$$A_1 = -\log T_1 = -\log 0,10 = 1,000$$

$$c_1 = \frac{A_1}{l \cdot \varepsilon} = \frac{1,000}{1,00 \text{ cm} \cdot 6,15 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$A_2 = -\log T_2 = -\log 0,90 = 0,046$$

$$c_2 = \frac{A_2}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,046}{1,00 \text{ cm} \cdot 6,15 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Пример 9.13:

Содржината на фосфати може да се определи спектрофотометриски така што фосфатниот јон со амониум молибдат $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ се преведува во комплекс на фосфомолибденска киселина која се редуцира во молибденско сино. За серија стандардни раствори со концентрации од 2 до 20 $\mu\text{g/L}$ се измерени апсорбанците и се определени следните вредности за калибрационата права:

- коефициент на правец = 0,0425,
- отсечок од ординатата = 0,0022,
- коефициент на детерминација = 0,9965.

Анализа на фосфати во морска вода е изведена со 10,0 cm³ примерок кој е обработен со реагенси и колбата е дополнета до 50,0 cm³. Потоа за овој раствор е измерена апсорбанца од 0,4488 при $\lambda = 600$ nm во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Да се пресмета концентрацијата на фосфати во примерокот.

Решение:

Калибрациона права:

a = коеф. на правец (slope) = 0,0425

b = отсечок (intercept) = 0,0022

$R^2 = 0,9965$

серија стандардни р-ри: 2 – 20 $\mu\text{g/mL}$

Проба:

$V_{x,0} = 10,0$ mL $\rightarrow V_{x,1} = 50,0$ mL

$A_x = 0,4488$

$\lambda = 600$ nm

$l = 1,00$ cm

Се пишува равенката на калибрационата права од која се пресметува концентрацијата на фосфати во разредениот примерок, а потоа во почетниот, земајќи го предвид разредувањето.

$$y = 0,0425 \cdot x + 0,0022 \quad \text{или} \quad A = 0,0425 \cdot \gamma + 0,0022 \quad \text{и оттука}$$

$$\gamma_{x,1} = \frac{A_x - b}{a} = \frac{0,4488 - 0,0022}{0,0425} = 10,51 \mu\text{g/mL}$$

$$\gamma_{x,0} = \gamma_{x,1} \cdot \frac{V_{x,1}}{V_{x,0}} = 10,51 \mu\text{g/mL} \cdot \frac{50,0 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} = 52,6 \mu\text{g/mL}$$

Пример 9.14.

Никелот образува обоен комплекс со 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (скратено PAN) кој може да се прикаже како NiL₂. Серија раствори со позната концентрација на никел е третирана со вишок од растворот на PAN и потоа е измерена нивната апсорбанца на бранова должина од 575 nm:

$\gamma(\text{Ni})/\text{ppm}$	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
A_{575}	0,112	0,248	0,506	0,762	1,033

При анализа на содржината на никел во раствор, земени се 5,0 mL, додаден е раствор од PAN и пробата е дополнета до 25,0 mL. Притоа е измерена апсорбанца од 0,656. Да се пресмета концентрацијата на никел во испитуваниот раствор изразена во ppm.

Решение:

Проба:

$V_{x,0} = 5,0$ mL $\rightarrow V_{x,1} = 25,0$ mL

$A_x = 0,656$

$\lambda = 575$ nm

Се пресметуваат параметрите на калибрациона права (во Excel):

a = коеф. на правец (slope) = 1,0262

b = отсечок (intercept) = -0,0012 ($R^2 = 0,9997$)

Како и во претходниот пример, се запишува равенката на калибрационата права од која се пресметува концентрацијата на никел во разредениот примерок, а потоа во почетниот, земајќи го предвид разредувањето.

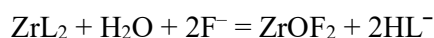
$$A = 1,0262 \cdot \gamma - 0,0014$$

$$\gamma_{x,1} = \frac{A_x - b}{a} = \frac{0,656 + 0,0014}{1,0262} = 0,64 \text{ ppm}$$

$$\gamma_{x,0} = \gamma_{x,1} \cdot \frac{V_{x,1}}{V_{x,0}} = 0,64 \text{ ppm} \cdot \frac{25,0 \text{ mL}}{5,0 \text{ mL}} = 3,2 \text{ ppm}$$

Пример 9.15:

Определувањето на флуориди се темели на разградување на обоениот комплекс на циркониум со ериохром цијанин R (ZrL_2), а хемиската равенка на реакцијата е:



Апсорбанцата на 25 mL раствор на ZrL_2 била 0,760, а моларниот апсорпционен коефициент на комплексот е $2,17 \cdot 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. На 25,0 mL од овој раствор на ZrL_2 се додадени 10,0 mL раствор кој содржи флуориди и неговата апсорбанца се намалила на 0,382. Користена е кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Да се пресмета концентрацијата на флуориди (19,0 g/mol) во додадениот раствор во ppm.

Решение:

$$\begin{aligned} V_1 &= 25 \text{ mL} & V_x &= 10 \text{ mL} & V_2 &= (25 + 10) \text{ mL} = 35 \text{ mL} \\ A_1 &= 0,875 & & & A_2 &= 0,382 \\ \varepsilon(ZrL_2) &= 2,17 \cdot 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} & & & l &= 1,00 \text{ cm} \end{aligned}$$

Треба да се определи концентрацијата и од неа количеството на ZrL_2 во растворот пред и по додавањето на растворот со флуориди.

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{A_1}{b \cdot \varepsilon} = \frac{0,875}{1 \text{ cm} \cdot 2,17 \cdot 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 4,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \\ c_2 &= \frac{A_2}{b \cdot \varepsilon} = \frac{0,382}{1 \text{ cm} \cdot 2,17 \cdot 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Од разликата на количествата на ZrL_2 пред и по додавањето на флуориди се пресметува количеството на флуориди (според хемиската равенка):

$$n(ZrL_2) = n_1 - n_2 = c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2 = 4,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} - 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 0,035 \text{ L}$$

$$n(ZrL_2) = 10,07 \cdot 10^{-8} \text{ mol} - 6,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 3,91 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$n(F^-) : n(ZrL_2) = 2 : 1 \rightarrow n(F^-) = 2 \cdot 3,91 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 7,82 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$c(F^-) = \frac{n(F^-)}{V_x} = \frac{7,82 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{0,010 \text{ L}} = 7,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F) = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ g/L} = 1,49 \cdot 10^{-1} \text{ mg/L} = 0,149 \text{ ppm}$$

9.2. Стандарден додаток

Методата на стандарден додаток се користи во услови кога влијанието на матрицата е големо и како резултат на тоа не може да се прави споредба на резултатите од примерокот испитуван со стандарден раствор користејќи ја методата на калибрациона права. Еден од начините да се избегне проблемот со влијанието на матрицата е анализа на примерокот без и со т.н. **стандарден додаток**, што претставува додавање точно определен волумен од стандарден раствор на аналитот во испитуваниот примерок. Анализата може да се спроведе на два начина:

1. **Со еден стандарден додаток** и две можности:
 - A. само со додавање на определен волумен од стандардот, или
 - B. со додавање определен волумен од стандардот и дополнително разредување, така што од измерените аналитички сигнали за примерокот, без и со стандардниот додаток, се пресметува непознатата концентрација.
2. **Со серија стандардни додатоци**, при што во повеќе еднакви порции од примерокот се додаваат повеќе различни волумени од стандардниот раствор на аналитот, така што од измерените аналитички сигнали за сите подготвени раствори се конструира калибрациона права од која се пресметува непознатата концентрација.

Аналитичкиот сигнал кој се добива при мерењето е пропорционален со содржината на испитуваната супстанца. Тој може да биде апсорбанца, трансмитанца, моќност на емитирано зрачење, моќност на расеано зрачење, интензитет на флуоресценција, како и јачина на струја, потенцијал, површина под пикот од сигналот итн., додека содржината на компонентата може да се изрази како концентрација, удел, маса, количество итн. За поедноставно следење на изведувањето на општите равенки, како сигнал ќе биде разгледувана апсорбанцата, а како содржина на аналитот количествената концентрација. За апсорбанците и концентрациите важат следните релации:

$$A_x : A_{x+s} = c_x : c_{x+s}$$

Ова може едноставно да се изведе ако се земе предвид Беровиот закон: $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$.

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot c_x}{\varepsilon \cdot l \cdot c_{x+s}}, \quad \frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{c_x}{c_{x+s}}, \quad A_x : A_{x+s} = c_x : c_{x+s}$$

Сигналот A_x се однесува на непознатиот (почетен) раствор во кој концентрацијата на аналитот изнесува c_x , додека апсорбанцата A_{x+s} се однесува на раствор добиен со мешање на почетниот раствор и стандарден додаток со точно познат волумен и концентрација. Мешањето на растворите доведува до промена на концентрацијата и на стандардот и на аналитот во конечниот раствор, така што тоа треба да се земе предвид. Имено:

- пред мешање: $A_x \rightarrow c_x$
- по мешање: $A_{x+s} \rightarrow c_{x,2} + c_{s,2}$

Концентрациите на анализот по мешањето можат едноставно да се дефинираат земајќи го предвид настанатото разредување и равенството $c_1V_1 = c_2V_2$:

$$c_x \cdot V_x = c_{x,2} \cdot V_2 \text{ и } c_s \cdot V_s = c_{s,2} \cdot V_2$$

Имајќи ги предвид сите досега прикажани равенства, може да се изведе израз за пресметување на концентрацијата на испитуваниот анализ во почетниот раствор c_x .

Од односот на апсорбанците

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{c_x}{c_{x+s}}$$

со замена за c_{x+s} , се добива:

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{c_x}{c_{x,2} + c_{s,2}}$$

Земајќи ги предвид разредувањата, се добива:

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{c_x}{\frac{c_x \cdot V_x}{V_2} + \frac{c_s \cdot V_s}{V_2}} \rightarrow \frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{c_x \cdot V_2}{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}$$

Со математичко преуредување на равенството може да се изведе израз за c_x :

$$A_x \cdot c_x \cdot V_x + A_x \cdot c_s \cdot V_s = A_{x+s} \cdot c_x \cdot V_2$$

$$A_x \cdot c_s \cdot V_s = A_{x+s} \cdot c_x \cdot V_2 - A_x \cdot c_x \cdot V_x$$

$$A_x \cdot c_s \cdot V_s = c_x (A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x)$$

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x}$$

Ако не е направено дополнително разредување со вода, волуменот V_2 е збир на волумените на двата раствора кои се измешани (волуменот на примерокот и волуменот на додадениот стандарден раствор): $V_2 = V_x + V_s$.

Доколку и во растворот од примерокот и во растворот од примерокот со додаден стандарден раствор се додадени и дополнителни реагенси, а потоа се дополнети до ист конечен волумен (V_T = вкупен волумен), тогаш се користи следниот израз:

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{\frac{c_x \cdot V_x}{V_T}}{\frac{c_x \cdot V_x}{V_T} + \frac{c_s \cdot V_s}{V_T}}, \quad \frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{c_x \cdot V_x}{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}, \quad c_x = \frac{A_x \cdot c_s \cdot V_s}{(A_{x+s} - A_x) \cdot V_x}$$

Методата на стандарден додаток може да се користи и со подготовка на серија раствори, при што се земаат повеќе еднакви волумени од примерокот и во секој од нив, со исклучок на првиот, се додаваат определени (растечки) волумени од стандардниот раствор од анализот. Во зависност од методата, може во сите раствори да се додадат и реагенси и на крајот да се дополнат до еднаков волумен.

Потоа се мери аналитичкиот сигнал (пр. апсорбанцата) за сите подготвени раствори и од добиените вредности се конструира калибрациона права која ја дава зависноста на сигналот од концентрацијата (количеството, волуменот) на додадениот стандард, т.е.

$$y = a \cdot x + b.$$

Отсечокот од ординатата b се однесува на примерокот во кој не е додаден стандард (тоа е вредноста на y која се добива за $x = 0$, т.е. за примерокот каде што нема стандарден додаток), а **отсечокот од апсцисата** се пресметува за $y = 0$ и тогаш $x = -b/a$. Од параметрите на оваа калибрациона права, се пресметува концентрацијата на аналитот во испитуваниот раствор. Ова е покажано со решени примери подолу.

Пример 9.16:

За определување на траги од нитрити во прехранбените производи се користи спектрофотометриско мерење со примена на стандарден додаток. Проба со волумен од 50,00 mL добиена по претходна обработка и комплексирање на нитритниот јон со дапсон и α -нафтол, покажува апсорбанца од 0,532. Кон овој раствор се додадени 10 μ L стандарден раствор на натриум нитрит во кој концентрацијата на солта изнесува $6,40 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Овој раствор има апсорбанца од 0,866. Да се пресмета колку изнесува масената концентрација на нитрити (46,01 g/mol) во почетниот раствор, како и моларниот апсорпционен коефициент, ако се знае дека мерењата се вршени во кивета со должина од 5,00 cm.

Решение:

$$\begin{aligned} V_x &= 50,00 \text{ mL} = 5,000 \cdot 10^{-2} \text{ L} & V_s &= 10 \mu\text{L} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ L} = 10^{-5} \text{ L} \\ A_x &= 0,532 & c_s &= 6,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ A_{x+s} &= 0,866 & & \\ l &= 5,00 \text{ cm} & \gamma_x &= ?, \varepsilon = ? \end{aligned}$$

Задачата може да се реши така што ќе се искористи претходно изведеното равенство за c_x , па оттаму да се најде масената концентрација, но може да се пристапи и така што ќе се постави врската меѓу апсорбанцата и масената концентрација. Со примена на веќе изведеното равенство, за c_x се добива:

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{A_x \cdot c_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot (V_x + V_s) - A_x \cdot V_x} \\ c_x &= \frac{0,532 \cdot 6,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 10^{-5} \text{ L}}{0,866 \cdot (5,000 \cdot 10^{-2} \text{ L} + 10^{-5} \text{ L}) - 0,532 \cdot 5,000 \cdot 10^{-2} \text{ L}} \\ c_x &= 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Вака пресметаната вредност може да се искористи за пресметување на моларниот апсорпционен коефициент преку Беровиот закон:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x$$

$$\varepsilon = \frac{A_x}{l \cdot c_x} = \frac{0,532}{0,500 \text{ dm} \cdot 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}$$

$$\varepsilon = 5,22 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Масената концентрација на нитритните јони се определува едноставно:

$$\gamma_x = \frac{m_x}{V_x} = \frac{n_x \cdot M(\text{NO}_2)}{V_x} = c_x \cdot M(\text{NO}_2)$$

$$\gamma_x = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \cdot 46,01 \text{ g/mol} = 9,38 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$$

Пример 9.17:

Примерок крв со маса од 410 mg е обработен и разреден со вода до волумен од 20,0 cm³. Овој раствор е анализиран со атомска апсорпциона спектрометрија за да се определи концентрацијата на олово. Било најдено дека апсорбанцата изнесувала 0,145. Кон нови 20,0 cm³ проба подготвена за анализа е додаден 1,00 cm³ стандарден раствор на олово со масена концентрација 0,400 ppm. Апсорбанцата на овој раствор изнесувала 0,170. Да се пресмета масената концентрација и масениот удел на олово во крвта.

Решение:

$$\begin{aligned} m_o &= 410 \text{ mg} & V_x &= 20,0 \text{ cm}^3 \\ V_x &= 20,0 \text{ cm}^3 & V_s &= 1,00 \text{ cm}^3 \\ A_x &= 0,145 & A_{x+s} &= 0,170 \\ & & \gamma_s &= 0,400 \text{ ppm} = 0,400 \text{ } \mu\text{g/dm}^3 \end{aligned}$$

$$\gamma_x = ?; w_x = ?$$

Оваа задача може да се реши така што ќе се искористи равенството за c_x , па оттаму да се најде масената концентрација, но имајќи предвид дека и концентрацијата на стандардниот раствор на олово е дадена како масена концентрација, може да се изведе и израз за врската меѓу апсорбанцата и масената концентрација.

$$A_x : A_{x+s} = \gamma_x : \gamma_{x+s}$$

$$A_x : A_{x+s} = \gamma_x : (\gamma_{x,2} + \gamma_{s,2}) \rightarrow \frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{\gamma_x}{\gamma_{x,2} + \gamma_{s,2}}$$

Земајќи ги предвид разредувањата, за масените концентрации важат равенствата:

$$\gamma_x \cdot V_x = \gamma_{x,2} \cdot V_2 \text{ и } \gamma_s \cdot V_s = \gamma_{s,2} \cdot V_2,$$

кои, заменети во претходниот израз, ќе го дадат равенството:

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{\gamma_x}{\frac{\gamma_x \cdot V_x}{V_2} + \frac{\gamma_s \cdot V_s}{V_2}} \rightarrow \frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{\gamma_x \cdot V_2}{\gamma_x \cdot V_x + \gamma_s \cdot V_s}$$

Ако се изрази γ_x , се добива израз кој е целосно аналоген на оној за пресметување на c_x изведен во општиот дел:

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x},$$

односно, ако се замени за $V_2 = V_x + V_s$, се добива:

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot (V_x + V_s) - A_x \cdot V_x}.$$

Со внесување на бројчените вредности се добива:

$$\gamma_x = \frac{0,145 \cdot 0,400 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{0,170 \cdot (20,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 + 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) - 0,145 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$\gamma_x = 1,69 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{dm}^3$$

Понатаму, за пресметување на масениот удел на олово, од $\gamma_x = \frac{m_x}{V_x}$ следува:

$$m_x = \gamma_x \cdot V_x = 1,69 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{dm}^3 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,39 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}$$

$$w_x = \frac{m_x}{m_o} \cdot 10^6 \text{ ppm} = \frac{3,39 \cdot 10^{-7} \text{ mg}}{410 \text{ mg}} \cdot 10^6 \text{ ppm} = 0,000826 \text{ ppm} = 0,826 \text{ ppb}$$

Пример 9.18:

За анализа на содржината на никел во некоја руда е искористена методата на атомска апсорпциона спектроскопија. По претходна подготовка на рудата е добиен раствор кој покажува апсорбанца од 0,262. Потоа 1,00 mL стандарден раствор на никел со масена концентрација од $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ е додаден кон 95,0 mL од почетно подготвената проба и растворот е дополнет до 100,0 mL со дестилирана вода. Апсорбанцата на вака добиениот раствор изнесувала 0,506. Колку изнесува масената концентрација на никел во почетниот раствор?

Решение:

$$\begin{array}{ll} A_x = 0,262 & A_{x+s} = 0,506 A \\ V_x = 95,0 \text{ mL} & V_s = 1,00 \text{ mL} \\ & \gamma_s = 100 \mu\text{g}/\text{L} \\ & V_2 = 100,0 \text{ mL} \end{array}$$

$$\gamma_x = ?$$

За оваа задача може да се искористи равенката која беше изведена претходно, со тоа што во оваа задача е дадена вредноста на крајниот раствор, V_2 :

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x}$$

$$\gamma_x = \frac{0,262 \cdot 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{0,506 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 - 0,262 \cdot 95 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$\gamma_x = 1,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$$

Пример 9.19:

Примерок од речна вода бил анализиран за содржината на бакар со помош на атомска апсорпциона спектроскопија. За таа цел е искористена методата на стандарден додаток и се добиени овие резултати:

- Апсорбанца на слепата проба: 0,020.
- Апсорбанца на пробата без стандарден додаток: 0,520.
- Апсорбанца на пробата со стандарден додаток: 1,020.

Измерената апсорбанца на примерокот е без негова претходна подготовка. Потоа кон 100,0 mL проба биле додадени 100 μL стандарден раствор на бакар со масена концентрација 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$. Да се пресмета масената концентрација на бакар во речната вода.

Решение:

Во оваа задача треба да се земе предвид и влијанието на матрицата, односно да се земе предвид апсорпцијата од страна на слепата проба:

$A_o = 0,020$	$A_o = 0,020$
$A_x = 0,520 - A_o = 0,520 - 0,020 = 0,500$	$A_{x+s} = 1,020 - 0,020 = 1,000$
$V_x = 100,0 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$	$V_s = 100 \mu\text{L} = 10^{-4} \text{ L}$
$\gamma_x = ?$	$\gamma_s = 1000 \mu\text{g}/\text{L} = 10^{-3} \text{ g}/\text{L}$

За пресметување на масената концентрација може да се примени веќе изведената равенка, но исто така задоволително точни резултати ќе се добијат ако се претпостави дека $V_2 = V_x$. Во овој случај волуменот на стандардниот додаток е премногу мал и речиси и да не влијае на промената на вкупниот волумен. Така, равенката:

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x}$$

може да се запише како:

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_x - A_x \cdot V_x} = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} - A_x} \cdot \frac{V_s}{V_x}$$

и при тоа се добива:

$$\gamma_x = \frac{0,500 \cdot 1000 \mu\text{g}/\text{L} \cdot 10^{-4} \text{ L}}{1,000 - 0,500} \cdot \frac{10^{-4} \text{ L}}{0,1 \text{ L}} = 1,000 \mu\text{g}/\text{L}.$$

Ако **не** се направи апроксимацијата и масената концентрација се пресмета земајќи го предвид и V_s , ќе се добие:

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x} = \frac{0,500 \cdot 1000 \mu\text{g}/\text{L} \cdot 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ L}}{1,000 \cdot (100 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - 0,500 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{A_{x+s} \cdot V_2 - A_x \cdot V_x} = \frac{0,500 \cdot 1000 \mu\text{g/L} \cdot 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ L}}{1,000 \cdot (100 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - 0,500 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$

$$\gamma_x = 1,002 \mu\text{g/L}$$

Врз основа на двете добиени вредности се гледа дека разликата е многу мала (во трета децимала). Со запазување на правилата за заокружување на бројот на значајни цифри, и во првиот и во вториот случај ќе се добијат исти вредности, односно $\gamma_x = 1,00 \mu\text{g/L}$.

Пример 9.20:

Во примерок од изворска вода е анализирано железо(II) така што е оксидирано до железо(III) и потоа е додаден раствор на тиоцијанат за да се образува комплекс FeSCN^{2+} кој има апсорпционен максимум на 580 nm. Растворот е дополнет до 100 mL и измерена е неговата апсорбанца. Потоа е земен друг аликвот, додаден му е стандарден раствор на Fe(II) и е обработен како претходниот примерок. Од експерименталните податоци дадени во табелата да се пресмета концентрацијата на железо(II) во изворската вода (во ppm).

Проба	V/mL					A (580 nm, 1 cm)
	V(проба)	V(оксид. средство)	V(Fe(II)), 1,50 ppm	V(KSCN), 0,10 M	V(H ₂ O)	
1	50,00	10,00	10,00	10,00	20,00	0,683
2	50,00	10,00	0,00	10,00	30,00	0,313

Решение:

Во овој случај треба да се примени вториот пристап за пресметување, бидејќи и двата примерока (без и со стандарден додаток) се обработени со реагенси и дополнети до ист конечен волумен. Изразот за c_x може да се запише аналогно и за γ_x :

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_s \cdot V_s}{(A_{x+s} - A_x) \cdot V_x} \rightarrow \gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{(A_{x+s} - A_x) \cdot V_x}$$

Од дадената табела се запишуваат потребните податоци за пресметката:

$$V_x = 50,00 \text{ mL}$$

$$\gamma_s = 1,50 \text{ ppm}$$

$$V_s = 10,00 \text{ mL}$$

$$V_T = 100,00 \text{ mL} \quad (\text{Не се користи во пресметката, но важно е да се утврди дека двете проби: без и со стандарден додаток, се дополнети до ист вкупен волумен.})$$

$$A_x = 0,313 \quad (\text{Апсорбанцата на пробата без стандарден додаток е помала.})$$

$$A_{x+s} = 0,683 \quad (\text{Апсорбанцата на пробата со стандарден додаток е секако поголема.})$$

$$\gamma_x = ?$$

$$\gamma_x = \frac{A_x \cdot \gamma_s \cdot V_s}{(A_{x+s} - A_x) \cdot V_x} = \frac{0,313 \cdot 1,50 \text{ ppm} \cdot 10,00 \text{ mL}}{(0,683 - 0,313) \cdot 50,00 \text{ mL}}$$

$$\gamma_x = 0,254 \text{ ppm}$$

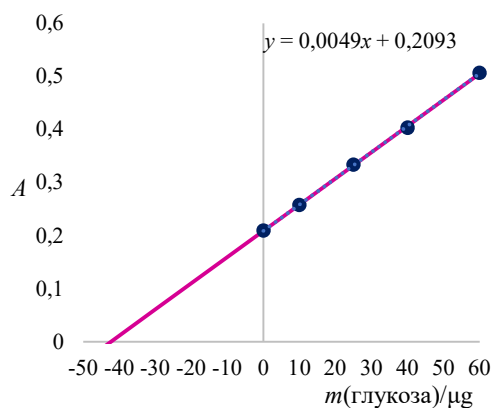
Пример 9.21:

Глукоза во крвниот серум може да се определи спектрофотометриски по образување на обоен комплекс со *o*-толуидин и мерење на апсорбанцата на 630 nm. Земени се 5 аликвоти од по 50,00 μL крвен серум, подготвена е серија различни стандардни додатоци на глукоза, обработени се со додавање реагенс и измерени се нивните апсорбанци (податоците се дадени во табелата). Да се конструира калибрациона права и да се пресмета концентрацијата на глукоза во крвниот серум изразена во mg/100 mL.

$m(\text{глукоза})/\mu\text{g}$	0,00	10,00	25,00	40,00	60,00
A_{630}	0,210	0,248	0,334	0,404	0,507

Решение:

Во овој случај треба да се конструира калибрациона права од податоците за измерената апсорбанца и концентрација/маса/волумен на додадениот стандард – стандарден додаток. Потоа од параметрите на калибрационата права се пресметува масата на анализот во примерокот преку отсечокот од апсцисата: за $y = 0 \rightarrow x = -b/a$, т.е. неговата апсолутна вредност.



Отсечокот од апсцисата:

$$x = -0,2093/0,0049 = -42,71$$

Оттука за масата и концентрацијата на глукоза во примерокот следува:

$$m(\text{глукоза}) = 42,71 \mu\text{g} \text{ (во } 50 \mu\text{L)}$$

$$\gamma_x = \frac{m_x}{V_x} = \frac{42,71 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{50 \cdot 10^{-6} \text{ L}} = 0,8542 \text{ g/L} = 854,2 \text{ mg/L}$$

$$m_x / 100 \text{ mL} = 854,2 \text{ mg/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 85,42 \text{ mg}$$

9.3. Примена на Беров закон за анализа на смеси

Кога во раствор постојат повеќе компоненти кои апсорбираат при иста бранова должина, тогаш вредноста на измерената апсорбанца при таа бранова должина е збир од вредностите на апсорбанците на секоја компонента одделно. Ова е резултат на тоа што апсорбанцата претставува адитивна величина. Од Беровиот закон, пак, познато е дека апсорбанцата на секоја компонента одделно зависи од концентрацијата и природата на супстанцата од смесата.

Доколку се познати апсорпционите коефициенти на одделните супстанции (се определуваат со мерење на апсорбанцата на нивен стандарден раствор), тогаш може да се определат и концентрациите на повеќе супстанции во смеса, ако се исполнети следните услови:

- Супстанците во смесата апсорбираат независно една од друга и не влијаат меѓусебно на апсорпционите својства.
- Достапни се поединечни стандардни раствори на сите супстанции (присутни во смесата) или податоци за нивниот моларен апсорпционен коефициент.
- Апсорбанцата се мери на повеќе бранови должини, т.е. на најмалку онолку бранови должини колку што има супстанции во смесата. Секако, може да се измери и на повеќе бранови должини. На таков начин се изведува определување на состав на смесата со помош на UV-Vis спектрофотометар со низа од диоди, кој овозможува истовремено мерење на апсорбанцата на десетици бранови должини на поединечните стандардни раствори и на пробата. Потоа, врз основа на определените апсорпциони коефициенти на секоја супстанца за секоја бранова должина, софтверот ги пресметува непознатите концентрации на супстанците од смесата со решавање на „преопределен“ систем од n равенки со m непознати, каде што n е бројот на бранови должини на кои е измерена апсорбанцата, а m е бројот на супстанции во смесата и $n \geq m$.

Брановите должини на кои се мери апсорбанцата на смесата се обично оние на кои некоја од компонентите во смесата покажува апсорпционен максимум, но притоа не е нужно другите компоненти да имаат минимална апсорбанца.

Наједноставниот случај е анализата за определување на концентрацијата на две супстанции (M и N) во раствор преку мерење на апсорбанцата на овој раствор на две бранови должини (λ_1 и λ_2), при што за измерените апсорбанци A_1 и A_2 можат да се напишат следните два изрази:

$$\lambda_1: A_1 = \varepsilon_{M1} \cdot l \cdot c_M + \varepsilon_{N1} \cdot l \cdot c_N$$

$$\lambda_2: A_2 = \varepsilon_{M2} \cdot l \cdot c_M + \varepsilon_{N2} \cdot l \cdot c_N$$

Ова претставува систем од две равенки со две непознати, каде што се:

- c_M и c_N се непознатите концентрации на M и N во смесата,
- l е дебелина на киветата,
- ε_{M1} и ε_{M2} се моларни апсорпциони коефициенти на супстанцата M на двете бранови должини (добиени од стандарден раствор на M),
- ε_{N1} и ε_{N2} се соодветните коефициенти на супстанцата N,
- A_1 и A_2 се апсорбанци на смесата на λ_1 и λ_2 , соодветно, кои се мерат.

Систем од две равенки со две непознати може да се реши со методот на замена, методата на спротивни коефициенти или со методата на детерминанти, по сопствен избор.

Аналогно на ова, доколку се работи за смеса од повеќе, на пр. k -компоненти (да ги означиме со $X, Y, Z, \dots Q$), кои апсорбираат зрачење, апсорбанцата на смесата треба да се измери на најмалку k бранови должини и притоа може да се запише систем од k равенки со k непознати (да ги означиме непознатите концентрации со $c_X, c_Y, c_Z, \dots c_Q$). Системот може да се реши со методата на детерминанти или со употреба на компјутерски програми:

$$\begin{aligned}\lambda_1: A_1 &= \varepsilon_{X1} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y + \varepsilon_{Z1} \cdot l \cdot c_Z + \dots + \varepsilon_{Q1} \cdot l \cdot c_Q \\ \lambda_2: A_2 &= \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y + \varepsilon_{Z2} \cdot l \cdot c_Z + \dots + \varepsilon_{Q2} \cdot l \cdot c_Q \\ \lambda_3: A_3 &= \varepsilon_{X3} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y3} \cdot l \cdot c_Y + \varepsilon_{Z3} \cdot l \cdot c_Z + \dots + \varepsilon_{Q3} \cdot l \cdot c_Q \\ &\vdots \\ \lambda_k: A_k &= \varepsilon_{Xk} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Yk} \cdot l \cdot c_Y + \varepsilon_{Zk} \cdot l \cdot c_Z + \dots + \varepsilon_{Qk} \cdot l \cdot c_Q\end{aligned}$$

Пример 9.22:

При спектрофотометриско определување на хром и манган во облик $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и MnO_4^- , соодветно, се мери апсорбанцата на стандардните раствори и на пробата при бранови должини од 430 и 550 nm. Со мерење на апсорбанцата на поединечните стандардни раствори се определени следните вредности на моларните апсорпциони коефициенти на обата анализа на двете бранови должини:

λ/nm	$\varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\varepsilon(\text{MnO}_4^-)/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
430	$1,20 \cdot 10^4$	880
550	20	$2,20 \cdot 10^4$

За мерење е употребена кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm, при што е измерена апсорбанца од 0,303 на бранова должина од 430 nm и апсорбанца од 0,968 на бранова должина од 550 nm. Да се пресмета концентрацијата на двата анализа:

А. така што ќе биде занемарена апсорбанцата на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на 550 nm.

В. без да се занемари апсорбанцата на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на 550 nm.

Решение:

$$\lambda_1 = 430 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 550 \text{ nm}$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ нека е X

MnO_4^- нека е Y

А. Двете равенки со две непознати се следните:

$$\lambda_1: A_1 = \varepsilon_{X1} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y$$

$$\lambda_2: A_2 = \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y$$

Од првата равенка може да се изведе израз за c_X и да се замени во втората равенка:

$$c_X = \frac{A_1 - \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\varepsilon_{X1} \cdot l}$$

$$A_2 = \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot \frac{A_1 - \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\varepsilon_{X1} \cdot l} + \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y$$

Потоа од овој израз може да се изведе израз за пресметување на c_Y , па тој да се замени во изразот за c_X , или пак во овој израз да се заменат вредностите за соодветните величини (заради прегледност, може да не се пишуваат единиците, но важно е сите величини да бидат во соодветните единици).

$$A_2 = \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot \frac{A_1 - \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\varepsilon_{X1} \cdot l} + \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y \quad \left/ \cdot \varepsilon_{X1} \cdot l \right. \quad (\text{множење од двете страни})$$

$$A_2 \cdot \varepsilon_{X1} \cdot l = \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot A_1 - \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot c_Y \cdot \varepsilon_{X1} \cdot l + \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y \cdot \varepsilon_{X1} \cdot l$$

$$A_2 \cdot \varepsilon_{X1} \cdot l - A_1 \cdot \varepsilon_{X2} \cdot l = c_Y \cdot l^2 \cdot (\varepsilon_{Y2} \cdot \varepsilon_{X1} - \varepsilon_{X2} \cdot \varepsilon_{X1}) \quad \left/ : l \right. \quad (\text{делење од двете страни})$$

$$c_Y = \frac{A_2 \cdot \varepsilon_{X1} - A_1 \cdot \varepsilon_{X2}}{l \cdot (\varepsilon_{Y2} \cdot \varepsilon_{X1} - \varepsilon_{X2} \cdot \varepsilon_{X1})} = \frac{0,968 \cdot 12000 - 0,303 \cdot 20}{1 \cdot (22000 \cdot 12000 - 20 \cdot 12000)} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Со замена на добиената вредност за c_Y во изразот за c_X се добива:

$$c_X = \frac{A_1 - \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\varepsilon_{X1} \cdot l} = \frac{0,303 - 880 \cdot 1 \cdot 4,4 \cdot 10^{-5}}{12000 \cdot 1} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

- В. Пресметката значително се поедноставува доколку се занемари апсорбанцата на X ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) на 550 nm, бидејќи во тој случај втората равенка станува равенка со една непозната од која може да се пресмета концентрацијата на X, т.е.:

$$A_2 = \varepsilon_{X2} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y \quad \rightarrow \quad A_2 = \varepsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y \quad \rightarrow$$

$$c_Y = \frac{A_2}{\varepsilon_{Y2} \cdot l} = \frac{0,968}{22000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Добиената вредност е практично идентична со онаа пресметана под А, што се должи на многу големата вредност на ε на MnO_4^- на 550 nm во споредба со онаа на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 22000 и 20, соодветно, што го оправдува занемарувањето на апсорбанцата на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на оваа бранова должина.

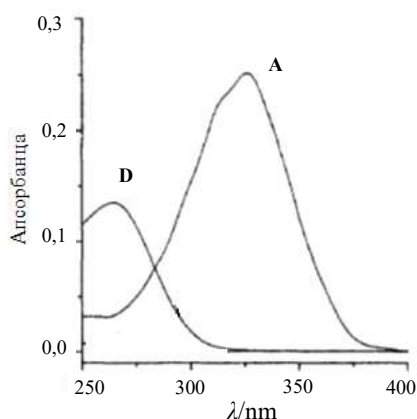
Откако е определена c_Y , добиената вредност се заменува во првата равенка, која станува равенка со една непозната, c_X , и се решава на следниот начин (исто како погоре):

$$A_1 = \varepsilon_{X1} \cdot l \cdot c_X + \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y \rightarrow c_X = \frac{A_1 - \varepsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\varepsilon_{X1} \cdot l} = \frac{0,303 - 880 \cdot 1 \cdot 4,4 \cdot 10^{-5}}{12000 \cdot 1} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Пример 9.23:

Апсорпционите спектри на одделни раствори на витамини А и D подготвени во *n*-хексан (со концентрација од 1 $\mu\text{g/mL}$ за двата витамина), се прикажани на сликата, а соодветните апсорбанци прочитани за двата стандардни раствори се дадени во табелата.

λ/nm	A (1 $\mu\text{g/cm}^3$)	D (1 $\mu\text{g/cm}^3$)	A(примерок)
268	0,035	0,133	0,081
325	0,250	0,000	0,200



Анализирана е една желатинска капсула која содржи масло во кое се растворени витамини А и D. Ова масло е растворено во 30 mL хексан и потоа квантитативно пренесено во волуметриска колба од 50 mL која е дополнета до ознаката. Волумен од 0,1 mL од овој раствор е пренесен во колба од 10 mL и колбата е дополнета до ознаката со хексан. Измерената апсорбанца на вака разредениот примерок, при двете бранови должини, е запишана во табелата погоре.

- Да се пресмета масената концентрација на витамините во анализираниот раствор.
- Да се пресмета масата на витамин А и витамин D во мултивитаминската капсула.

Решение:

- Во оваа задача има смеса од две супстанции чија апсорбанца е измерена на две бранови должини. Според тоа, двете равенки ќе го имаат обликот:

$$\lambda_1: A_1 = a_{A1} \cdot l \cdot \gamma_A + a_{D1} \cdot l \cdot \gamma_D$$

$$\lambda_2: A_2 = a_{A2} \cdot l \cdot \gamma_A + a_{D2} \cdot l \cdot \gamma_D$$

каде што a е апсорпционен коефициент изразен во $\text{cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$. Апсорпционите коефициенти не се директно дадени во условите на задачата, но дадени се измерените апсорбанци на поединечни стандардни р-ри на витамин А и витамин D, од кои треба да се пресметаат:

$$a_{A1} = 0,035 / (1 \mu\text{g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}) = 0,035 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \quad a_{D1} = 0,133 / (1 \mu\text{g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}) = 0,133 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$$

$$a_{A2} = 0,250 / (1 \mu\text{g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}) = 0,250 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \quad a_{D2} = 0 / (1 \mu\text{g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}) = 0 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$$

Потоа може да се пресмета концентрацијата на витамин А користејќи ја втората равенка, а имајќи предвид дека на втората бранова должина витаминот D не се апсорбира:

$$A_2 = a_{A2} \cdot l \cdot \gamma_A + a_{D2} \cdot l \cdot \gamma_D \rightarrow A_2 = a_{A2} \cdot l \cdot \gamma_A$$

$$\gamma_A = \frac{A_2}{a_{A2} \cdot l} = \frac{0,200}{0,250 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm}} = 0,80 \mu\text{g}/\text{cm}^3$$

Добиената вредност за γ_A се заменува во првата равенка која станува равенка со една непозната, γ_D , и се решава на следниот начин:

$$A_1 = a_{A1} \cdot l \cdot \gamma_A + a_{D1} \cdot l \cdot \gamma_D$$

$$\gamma_D = \frac{A_1 - a_{A1} \cdot l \cdot \gamma_A}{a_{D1} \cdot l} = \frac{0,081 - 0,035 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 0,80 \mu\text{g}/\text{cm}^3}{0,133 \text{ cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm}} = 0,40 \mu\text{g}/\text{cm}^3$$

В. За пресметување на масата на секој од витамините во капсулата треба да се земе предвид разредувањето:

$$m_A = 0,80 \mu\text{g}/\text{mL} \cdot 10 \text{ mL} \cdot (50 \text{ mL}/0,1 \text{ mL}) = 4000 \mu\text{g} = 4 \text{ mg}$$

$$m_D = 0,40 \mu\text{g}/\text{mL} \cdot 10 \text{ mL} \cdot (50 \text{ mL}/0,1 \text{ mL}) = 2000 \mu\text{g} = 2 \text{ mg}$$

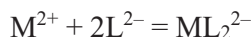
Пример 9.24:

Моларните апсорпциони коефициенти на M^{2+} , L^{2-} и ML_2^{2-} на бранова должина од 720 nm се: 70,0; 410 и 8930 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, соодветно, а константата на образување на ML_2^{2-} е многу голема. Еден раствор е подготвен со мешање на 10,00 mL раствор на M^{2+} со концентрација од $1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ и 5,00 mL раствор на L^{2-} со концентрација од $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ во волуметриска колба од 25 mL, која е дополнета до ознаката со дестилирана вода. Да се пресмета очекуваната апсорбанца на добиениот раствор при 720 nm доколку се мери во:

- кивета со дебелина на слојот на растворот од 5,00 cm во однос на вода како слепа проба,
- кивета со дебелина на слојот на растворот од 2,00 cm во однос на раствор на L^{2-} со концентрација од $2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ како слепа проба.

Решение:

Прво треба да се пресметаат почетните и конечните количества (n_0 и n_F) и конечните концентрации (c_F) на трите присутни супстанции имајќи ја предвид равенката на реакцијата за образување на комплексот ML_2^{2-} , неговата стехиометрија и големата вредност за константата на образување:



	M ²⁺	L ²⁻	ML ²⁻
$\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	70	410	8930
$c_0/\text{mol L}^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	-
V_0/mL	10,00	5,00	-
V_F/mL	25,00	25,00	25,00
n_0/mol	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	0
n_F/mol	0	$2,50 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 1,50 \cdot 10^{-7} = 2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$
$c_F/\text{mol L}^{-1}$	0	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$

Потоа, од конечните концентрации и соодветните моларни апсорпциони коефициенти, се пресметува апсорбанцата на 720 nm:

$$A. \quad l = 5,00 \text{ cm}, \quad A_0(\text{вода}) = 0$$

$$A = A(\text{M}^{2+}) + A(\text{L}^{2-}) + A(\text{ML}_2^{2-}) = \epsilon(\text{M}^{2+}) \cdot l \cdot c(\text{M}^{2+}) + \epsilon(\text{L}^{2-}) \cdot l \cdot c(\text{L}^{2-}) + \epsilon(\text{ML}_2^{2-}) \cdot l \cdot c(\text{ML}_2^{2-})$$

$$A = 0 + 410 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 5,00 \text{ cm} \cdot 2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} + \\ + 8930 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 5,00 \text{ cm} \cdot 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$A = 0 + 0,005 + 0,268 = 0,273$$

$$B. \quad l = 2,00 \text{ cm}, \quad c(\text{L}^{2-}) = 2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$A_0 = A(\text{L}^{2-}) = \epsilon(\text{L}^{2-}) \cdot l \cdot c(\text{L}^{2-}) = 410 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 2,00 \text{ cm} \cdot 2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} = 0,002$$

$$A = (0 + 410 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 2,00 \text{ cm} \cdot 2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} + \\ + 8930 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 2,00 \text{ cm} \cdot 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}) - A_0$$

$$A = (0 + 0,002 + 0,107) - 0,002 = 0,109 - 0,002 = 0,107$$

Пример 9.25:

Орто- и мета-крезол имаат слични, но не и идентични UV апсорпциони спектри. Смеса од *o*-крезол и *m*-крезол со волумен од 5,00 mL е растворена во изооктан и дополнета до 25,00 mL. Од податоците во табелата да се пресмета количествената концентрација на секој изомер во смесата. Мерењата се изведени со кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm.

Супстанца	$c/(\text{mol L}^{-1})$	$A_{\lambda 1}$	$A_{\lambda 2}$
<i>o</i> -крезол, X	$4,63 \cdot 10^{-4}$	0,743	0,466
<i>m</i> -крезол, Y	$4,27 \cdot 10^{-4}$	0,339	0,609
Смеса	-	0,884	0,760

Решение:

Прво треба да се определат моларните апсорпциони коефициенти на двата анализа (X и Y за *o*- и *m*-крезол, соодветно) од дадените податоци за апсорбанците на стандардните раствори и дебелината на киветата, т.е. $\epsilon_X = A/(l \cdot c_X)$.

	$\epsilon_X/(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_Y/(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
λ_1	1605	794
λ_2	1006	1426

Потоа може да се употреби истиот пристап како и во Пример 1 и да се запишат двете равенки со две непознати (X и Y) за двете бранови должини (λ_1 и λ_2). Со замена на едната во другата, можат да се определат непознатите концентрации во разредената смеса:

$$\lambda_1: A_1 = \epsilon_{X1} \cdot l \cdot c_X + \epsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y$$

$$\lambda_2: A_2 = \epsilon_{X2} \cdot l \cdot c_X + \epsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y$$

$$c_X = \frac{A_1 - \epsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\epsilon_{X1} \cdot l} \rightarrow A_2 = \epsilon_{X2} \cdot l \cdot \frac{A_1 - \epsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\epsilon_{X1} \cdot l} + \epsilon_{Y2} \cdot l \cdot c_Y$$

$$c_Y = \frac{A_2 \cdot \epsilon_{X1} - A_1 \cdot \epsilon_{X2}}{l \cdot (\epsilon_{Y2} \cdot \epsilon_{X1} - \epsilon_{X2} \cdot \epsilon_{Y1})} = \frac{0,760 \cdot 1605 - 0,884 \cdot 1006}{1,00 \cdot (1426 \cdot 1605 - 1006 \cdot 1605)} = 4,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Со замена на добиената вредност за c_Y во изразот за c_X се добива:

$$c_X = \frac{A_1 - \epsilon_{Y1} \cdot l \cdot c_Y}{\epsilon_{X1} \cdot l} = \frac{0,884 - 794 \cdot 1,00 \cdot 4,90 \cdot 10^{-4}}{1603 \cdot 1} = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

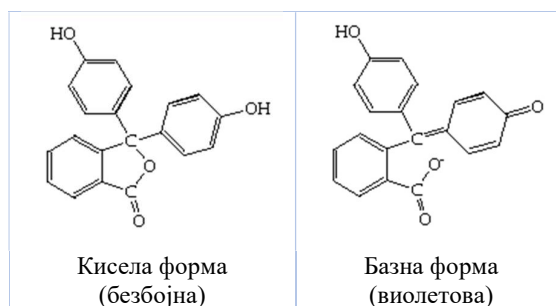
На крајот треба да се пресмета концентрацијата на *o*- и *m*-крезол во почетната смеса со земање предвид разредувањето пред мерењето на апсорбанцата:

$$\text{За } o\text{-крезол: } c_{X,0} = c_{X,1} \cdot \frac{V_{X,1}}{V_{X,0}} = 4,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \frac{25,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{За } m\text{-крезол: } c_{Y,0} = c_{Y,1} \cdot \frac{V_{Y,1}}{V_{Y,0}} = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \frac{25,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

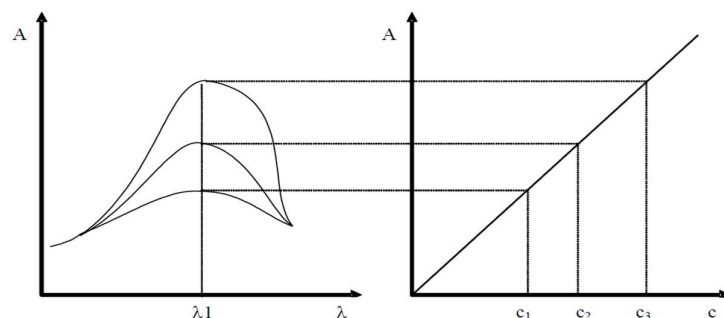
Пример 9.26.

За визуелно определување на завршната точка на киселинско-базните титрации често се користат индикатори кои ја менуваат бојата во зависност од pH на средината. Промената на бојата се темели на протонирање и депротонирање на молекулите на индикаторот во растворот.



Точноста на определувањето зависи од изборот на индикаторот и затоа треба да е позната pK_a на потенцијалните индикатори за дадена примена. Фенолфталеин е еден од најкористените индикатори за киселинско-базни титрации, кој претставува слаба киселина чии две форми во раствор се дадени на претходната слика.

На сликата долу лево е даден апсорпционен спектар на обоената форма на фенолфталеин (за три раствори со концентрација од $1,0$; $1,5$ и $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ при $\text{pH} = 10$), каде се гледа апсорпционен максимум при $\lambda_1 = 550 \text{ nm}$. На графикот десно е дадена калибрационата права добиена за истите три раствори на фенолфталеин со нанесување на апсорбанцата во зависност од концентрацијата на фенолфталеин. Равенката на правата што ја опишува оваа зависност е: $y = 2093 \cdot x$.



За определување на константа на дисоцијација на фенолфталеин е измерена апсорбанцата на три раствори при 550 nm : подготвен е еден стандарден раствор со почетна концентрација на фенолфталеин од $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ и од него со разредување се подготвени 3 раствори со концентрација $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ во пуфери со определена pH -вредност. Експерименталните податоци се дадени во табелата:

Раствор бр.	$c_0/(\text{mol dm}^{-3})$	A_{550}	pH
1	$5 \cdot 10^{-4}$	0,168	8,5
2	$5 \cdot 10^{-4}$	0,262	8,8
3	$5 \cdot 10^{-4}$	0,378	9,1

Од овие експериментални податоци и калибрационата права да се пресмета константата на дисоцијација на фенолфталеин: да се определат трите вредности за константата од секое мерење, средната вредност и од неа да се пресмета $\text{p}K_a$ за фенолфталеин.

Решение:

Од равенката за дисоцијација на слабата киселина – фенолфталеин, се запишува изразот за константата на рамнотежа.



За пресметување на константата на рамнотежа треба да се пресметаат рамнотежните концентрации на недисоцираната форма, дисоцираната форма и на хидрониум јоните, а за тоа треба да се користат следните експериментални податоци:

- од дадената pH -вредност се пресметува концентрацијата на хидрониум јоните,
- од дадената апсорбанца и калибрациона права се пресметува рамнотежната концентрација на дисоцираната (обоена) форма на фенолфталеинот $[\text{A}^-]$,
- рамнотежната концентрација на недисоцираната форма на фенолфталеинот $[\text{HA}]$ се пресметува како разлика од почетната (вкупна) концентрација и $[\text{A}^-]$.

Потоа, од вака пресметаните рамнотежни концентрации на сите учесници, се пресметуваат трите вредности на константата на рамнотежа од сите три раствори, а потоа средната вредност на K_a и, конечно, од неа pK_a :

		$c_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$			
A	$[A^-] = A/2093$	$[HA] = c_0 - [A^-]$	pH	$[H^+] = 10^{-pH}$	K_a
0,168	$8,03 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	8,5	$3,16 \cdot 10^{-9}$	$6,05 \cdot 10^{-10}$
0,262	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-4}$	8,8	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$5,29 \cdot 10^{-10}$
0,378	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	9,1	$7,94 \cdot 10^{-10}$	$4,49 \cdot 10^{-10}$

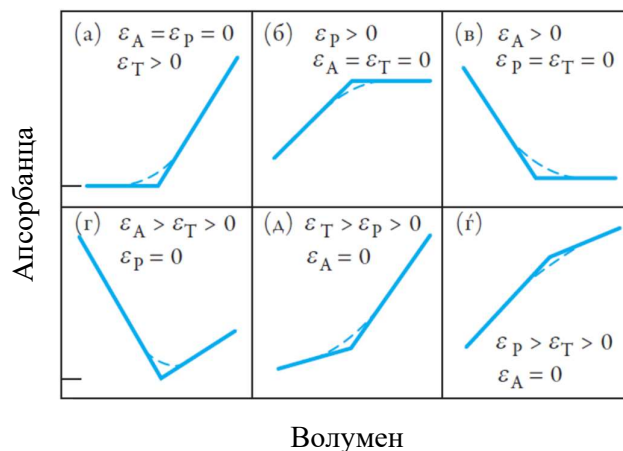
Средна вредност: $K_a = 5,28 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3} \rightarrow pK_a = -\log K_a = 9,28$.

9.4. Спектрофотометриски титрации

Спектрофотометриските, односно фотометриските титрации се уште една можност за примена на мерењата на апсорбанцата за квантитативна анализа. Во овој случај мерењето на апсорбанцата не се доведува во директна врска со концентрацијата на анализот, туку се следи промената на апсорбанцата во текот на титрацијата. Од кривата на титрација се определува завршната точка, а од така утврдениот волумен на титрантот се пресметува количеството на анализот во пробата.

За да биде можна примената на спектрофотометриска титрација при дадена анализа, неопходно е најмалку еден од учесниците во реакцијата – анализ, титрант и/или продукт, да апсорбира зрачење во дадена област, додека пак кај киселинско-базните реакции можно е текот на титрацијата да се следи преку следење на апсорбанцата на погоден индикатор (наместо визуелно, пообјективно се следи промената на бојата со спектрофотометар). На сликата подолу се дадени различни случаи на примена на спектрофотометриски титрации кога апсорбира: а) само титрантот, б) само продуктот, в) само анализот, г) апсорбираат анализот и титрантот, д) апсорбираат титрантот и продуктот, но титрантот апсорбира повеќе бидејќи има поголем моларен апсорпционен коефициент, и ѓ) апсорбираат титрантот и продуктот, но продуктот апсорбира повеќе бидејќи има поголем моларен апсорпционен коефициент. Поповолна е ситуацијата кога е подобро дефинирана завршната точка на титрацијата, а тоа се случува кога аголот помеѓу двете титрациони гранки е помал.

Изгледот на титрационата крива може да се процени познавајќи ги апсорпционите својства на учесниците во титрацијата, а за прецизно исцртување на кривата мора да се земе предвид и разредувањето што настанува. Во овој случај, потребно е да се изврши корекција на вредноста на апсорбанцата земајќи го предвид почетниот волумен на растворот и додадениот раствор на титрантот во секој чекор од титрацијата.

**Пример 9.27:**

Супстанцата А може да се титрира со стандарден раствор на супстанцата Т, при што се добива супстанцата Р. Трите супстанции се апсорбираат во следните подрачја на бранови должини:

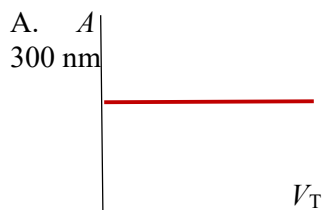
А	275–450 nm
Т	400–600 nm, 700–800 nm
Р	250–325 nm, 500–700 nm

Да се скицира обликот на кривата на титрација (апсорбанца во зависност од волуменот на титрантот) кога апсорбанцата се мери на следните бранови должини (под претпоставка дека моларните апсорпциони коефициенти на трите супстанции се споредливи на брановите должини на кои апсорбираат зрачење):

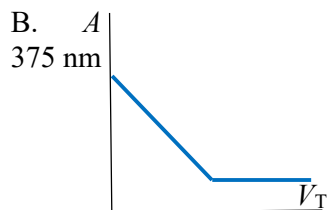
А. 300 nm, В. 375 nm, С. 425 nm, Д. 550 nm, Е. 650 nm, Ф. 750 nm

Решение:

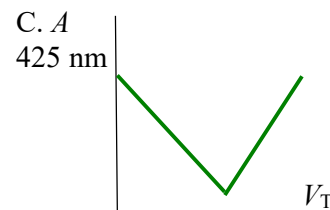
За секоја бранова должина се разгледува кои од учесниците во реакцијата апсорбираат и доколку концентрацијата се намалува (на пр. аналитот) → се намалува и апсорбанцата, а доколку концентрацијата се зголемува (продуктот, титрантот по завршната точка) → и апсорбанцата се зголемува.



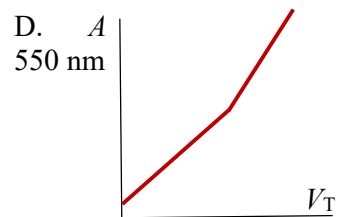
$\varepsilon_A > 0$, $\varepsilon_P > 0$ → аналитот се намалува, продуктот се зголемува
→ апсорбанцата не се менува
→ нема дефинирана З.Т.



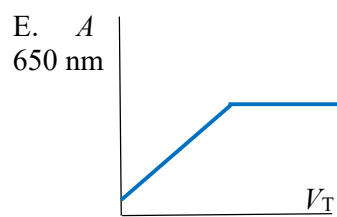
$\varepsilon_A > 0$ → аналитот се намалува,
→ апсорбанцата се намалува до З.Т., потоа не се менува
→ има дефинирана З.Т.



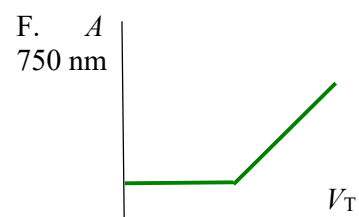
$\varepsilon_A > 0$, $\varepsilon_T > 0$ → аналитот се намалува,
→ апсорбанцата се намалува до З.Т., по З.Т. се зголемува поради вишокот на титрантот → има дефинирана З.Т.



$\epsilon_P > 0, \epsilon_T > 0 \rightarrow$ до З.Т. продуктот се зголемува \rightarrow апсорбанцата се зголемува, а по З.Т. уште повеќе се зголемува поради вишокот на титрантот \rightarrow нема добро дефинирана З.Т.



$\epsilon_P > 0 \rightarrow$ до З.Т. продуктот се зголемува \rightarrow апсорбанцата се зголемува, а по З.Т. не се менува \rightarrow има дефинирана З.Т.



$\epsilon_T > 0 \rightarrow$ до З.Т. нема апсорпција, а по З.Т. апсорбира вишокот на титрантот и апсорбанцата се зголемува \rightarrow има дефинирана З.Т.

ЗАДАЧИ ЗА РЕШАВАЊЕ

9.1. Да се дополни табелата користејќи ги основните изрази за Беровиот закон.

	A	% T	$\varepsilon/(\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	l/cm	$c/(\text{mol L}^{-1})$	c/ppm	$a/\text{cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$	M_r
A.	0,416			1,40	$1,25 \cdot 10^{-4}$			120
B.		45,5		2,10	$8,15 \cdot 10^{-3}$			88
C.		19,6	$5,42 \cdot 10^3$		$2,50 \cdot 10^{-4}$			225
D.		6,54	$9,82 \cdot 10^2$		$8,64 \cdot 10^{-3}$			108
E.	0,842		$7,73 \cdot 10^3$	2,00				278
F.			$1,214 \cdot 10^4$	1,25	$7,77 \cdot 10^{-4}$			93
G.				2,50		3,33	0,212	175
H.	1,424			5,00			0,137	202
I.		48,3		0,25		6,72		136
J.		76,3		1,10			0,0631	86

9.2. Раствор на калиум дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 294,18 g/mol) е подготвен со растворање на 30 mg цврста супстанца во 100 mL вода и покажува трансмитанца од 11,3 % на бранова должина од 430 nm. Да се пресмета моларниот апсорпционен коефициент на непознатиот раствор ако должината на слојот од растворот низ кој минува зрачењето е 0,5 cm.

9.3. Во три примероци цемент е анализиран натриум со пламена атомска емисиона спектроскопија. Калибрација е извршена со стандардни раствори на Na^+ изразени преку концентрација на Na_2O од 0,0; 20,0; 40,0; 60,0 и 80,0 ppm, за кои на пламениот фотометар се прочитани следните вредности, соодветни на интензитетот на емисијата на атомите на натриум за секој стандарден раствор: 3,1; 21,5; 40,9; 57,1 и 77,3. Ако масата на примероците од цемент растворени во хлороводородна киселина и дополнети до 100,0 mL се 1,03; 1,04 и 1,01 g, а соодветно прочитаните вредности на пламениот фотометар се 40,7; 41,2 и 40,2, да се пресмета масениот удел на Na_2O во цементот како средна вредност од трите анализирани примероци.

9.4. Гушавост е заболување кое се должи на недостигот на јод во храната и водата. Еден метод за колориметриско определување на јодиди во површински води на терен се темели на нивна оксидација до јод, а тој потоа се врзува во комплекс со боја „брилијантно зелено“ и се екстрахира во толуен. Апсорбанцата на 635 nm на раствор на обоениот комплекс, чија концентрација е $5,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, е измерена во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm и изнесува 0,312. Слепа проба подготвена од дестилирана вода на истиот начин покажала апсорбанца од 0,010. Примерок од изворска вода подготвен на истиот начин покажал апсорбанца од 0,289. Да се пресмета количествената концентрација на јод и на јодиди во изворската вода.

- 9.5. Мало количество од едно соединение кое има моларна маса од 292,16 g/mol е растворено во вода во волуметриска колба од 5,00 mL и дополнето до ознаката. Од овој раствор 1,00 mL е пренесен во волуметриска колба од 10,00 mL и растворот е дополнет до ознаката. Апсорбанцата на овој раствор на 340 nm е 0,424 во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm, а моларниот апсорпционен коефициент на соединението е $6130 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Да се пресмета:
- Количествената и масената концентрација на соединението во киветата.
 - Количествената и масената концентрација на соединението во почетниот раствор.
 - Колку милиграми од соединението биле измерени за подготовка на растворот?
- 9.6. Лекот „Толбутамин“ е анализиран за да се определи масата на активната супстанца толбутамин (270 g/mol), која покажува апсорпционен максимум на 262 nm со моларен апсорпционен коефициент $756 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Една таблета е иситнета и растворена во вода, растворот е дополнет до 1,00 L и измерена е апсорбанца од 0,700 во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Да се пресмета масата на толбутамин во една таблета.
- 9.7. Амините како слаби бази образуваат соли со пикринска киселина (тринитрофенол) и сите аминокислотини имаат апсорпционен максимум на 359 nm со моларен апсорпционен коефициент $1,25 \cdot 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Примерок од анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, со маса од 0,1225 g е растворен во 500,0 mL вода. Од овој раствор 25,00 mL се пренесени во волуметриска колба од 250 mL, додаден е раствор од пикринска киселина и е дополнет до ознаката. Од овој раствор 10,00 mL се разредени до 100,0 mL во волуметриска колба и измерена е апсорбанца од 0,310 во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Да се пресмета чистотата на анилиноот (93,13 g/mol).
- 9.8. Фосфор во урина може да се определи со негова реакција со молибден(VI) и потоа редукција на фосфомолибдатот со аминафтаолсулфонска киселина при што се добива карактеристичното молибденско сино со максимална апсорпција на 690 nm. Еден пациент излачил 1270 mL урина за 24 часа. Земен е волумен од 1,00 mL од урината, додадени се реагенсите молибдат и аминафтаолсулфонска киселина и растворот е дополнет до ознаката во волуметриска колба од 50,00 mL. Неговата апсорбанца била 0,564. На истиот начин се подготвени и стандардните раствори и измерени се нивните апсорбанци дадени во табелата.

$\chi(\text{PO}_4^{3-})/\text{ppm}$	1,00	2,00	3,00	4,00
A	0,205	0,410	0,615	0,820

Да се пресмета:

- Колку грама фосфор (31 g/mol) се излачени за 24 часа?
- Концентрацијата на фосфор и фосфати (95 g/mol) во урината изразена во mmol/L. (Помош: Коефициентот на правец на калибрационата права е 0,205, а отсечокот од ординатата 0,00.)

- 9.9. Железо во речна вода е анализирано со колориметриска метода. За таа цел е земена проба со волумен од 20 mL, закиселена е со азотна киселина и додаден е вишок од раствор на KSCN за образување на црвено обоен комплекс, FeSCN^{2+} , и растворот е дополнет до 100,0 mL. На истиот начин е обработен и стандардниот раствор: 5,0 mL стандарден раствор од Fe^{3+} со концентрација од $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ е закиселен, додаден е раствор од KSCN и дополнет со дестилирана вода до 50,00 mL. Вака подготвениот стандард е ставен во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm, додека подготвениот раствор од примерокот е ставен во кивета со променлива дебелина на слојот на растворот. Двата раствора покажуваат еднаква апсорбанца кога дебелината на слојот од испитуваниот раствор е 2,80 cm. Да се пресмета концентрацијата на Fe^{3+} во примерокот од речната вода.
- 9.10. Едно обоено соединение X има апсорпционен максимум на 550 nm. Раствор на X кој е подготвен со растворање на 2,0 mg од X во 1,0 L растворувач има апсорбанца од 0,420 во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Моларната маса на X е 150 g/mol. Да се пресметаат:
- Апсорпциониот коефициент и моларниот апсорпционен коефициент на X на 550 nm.
 - Масата на X во mg која се содржи во 25,00 mL раствор кој има апсорбанца од 0,480 на 550 nm во кивета со дебелина на слојот на растворот од 2,00 cm.
 - Концентрацијата на X во растворот под B, изразена во ppm и во mol/L.
- 9.11. Еден примерок со маса од 0,250 g, кој содржи бакар, е растворен и во растворот е додаден диетилдитиокарбамат за образување обоен комплекс на Cu^{2+} во присуство на EDTA. Потоа растворот е дополнет до 50,00 mL и измерена е апсорбанца од 0,310. На сосема ист начин е подготвен втор примерок со маса од 0,420 g за кој е познато дека содржи 0,215 % бакар и неговата апсорбанца била 0,550. Да се пресмета масениот удел на бакар во првиот примерок.
- 9.12. Спектрофотометриската метода за определување на никотин во урина е развиена така што со неа може да се измерат апсорбанци на конечните раствори во кои концентрацијата на никотин е од 0,005 до 0,020 mg/L. Почетниот волумен на урина е 500 mL и по обработката на примерокот за пречистување и концентрирање на никотинот се добива конечен волумен од 10,0 mL. Да се пресмета која е најниската концентрација на никотин во урина која би можела да се определи со оваа метода.
- 9.13. За резултатите од мерењата дадени во табелата графички да се претстават зависностите на трансмитанцата од концентрацијата и на апсорбанцата (да се пресметаат од соодветните трансмитанци) од концентрацијата и да се донесат заклучоци за видот на овие зависности и нивната аналитичка примена.

$c/(\text{mol L}^{-1})$	0,002	0,020	0,030	0,060	0,120	0,200	0,400	0,800
$T/\%$	99	94	91	84	68	54	29	15

- 9.14. Кај фотометриската метода со употреба на т.н. DPD-реагенс (од диетил *p*-дифенил-ендиамин) за определување на резидуален хлор, дефиниран како ppm Cl₂, слободниот хлор го оксидира безбојниот *N,N*-диетил-*p*-фенилендиамин во обоено соединение коешто апсорбира во интервал од 440–580 nm. Со анализа на серија калибрациони стандарди се добиени вредностите:

Стандард	ppm Cl ₂	<i>A</i>
1	0	0,001
2	0,50	0,273
3	1,00	0,549
4	1,50	0,819
5	2,00	1,092

Пресметаниот коефициент на правец е 0,5456, а отсечокот од ординатата е 0,0012. Примерок од градска водоводна вода е анализиран за содржина на резидуален хлор, при што е измерена апсорбанца од 0,656. Да се пресмета содржината на резидуален хлор во примерокот, во ppm.

- 9.15. Фосфати можат да се определат спектрофотометриски со преведување на фосфатниот јон во комплекс на фосфомолибденска киселина со додавање на амониум молибдат ((NH₄)₆Mo₇O₂₄), кој се редуцира во молибденско сино. Подготвена е серија стандардни раствори со концентрација на фосфати од 1 до 15 ppm, измерени се нивните апсорбанци и определена е равенката на калибрационата права:

$$y = 0,112 \cdot x + 0,011 \text{ и } R^2 = 0,9965.$$

- A. За анализа на фосфати во езерска вода се земени 2 mL примерок, обработени се на истиот начин како стандардите и колбата е дополнета до 10 mL. Измерена е апсорбанца од 0,325 на овој раствор на $\lambda = 600$ nm во кивета со дебелина на слојот од растворот од 1,00 cm. Да се пресмета концентрацијата на фосфати во езерската вода.
- B. Познато е дека кока-колата содржи 17 mg фосфор во 100 mL. Да се пресмета колкав волумен кока-кола треба да се земе за конечно подготвениот примерок (во волуметриска колба од 10,00 mL) да покаже апсорбанца од 0,500.
- 9.16. Концентрацијата на сулфати во природни води може да се определи со мерење на заматеноста (турбидитет) која е резултат на додавање вишок од BaCl₂ во определен волумен проба. Турбидиметарот е калибриран со употреба на стандардни раствори на Na₂SO₄ (прикажаната концентрација е на мерениот раствор), при што се добиени податоците дадени во табелата:

$\chi(\text{SO}_4^{2-}) / \text{mg L}^{-1}$	2,00	5,00	10,00	15,00	20,00
Прочитано на турбидиметарот	0,26	1,08	2,28	3,48	4,61

Линеарната зависност помеѓу прочитаната вредност од инструментот и концентрацијата на сулфати е опишана со калибрационата права за која е утврден коефициентот на правец од 0,241 и отсечок од ординатата од –0,162.

Земен е примерок од изворска вода со волумен од 10 mL, обработен е со додавање раствор на BaCl_2 и дополнет до 25,00 mL. За него е прочитана вредност од 2,82 на турбидиметарот. Да се пресмета концентрацијата на сулфати во изворската вода.

- 9.17. Фибриноген е протеин присутен во човечка плазма, што се синтетизира во црниот дроб и чија концентрација во плазмата е важен параметар за згрутчување на крвта. Определувањето на концентрацијата на фибриногенот во плазмата се базира на мерење на расејување на светлината по негово таложење. Да Силва (Da Silva) и соработниците опишале метода во која фибриногенот се таложи во присуство на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ во пуфер со гванидин хидрохлорид. Расејувањето на светлината е мерено нефелометриски на $\lambda = 340 \text{ nm}$. Со анализа на серија надворешни калибрациони стандарди е добиена калибрационата равенка, која ја опишува зависноста на интензитетот на расеаната светлина од концентрацијата на фибриногенот во g/L во конечните раствори, со следните параметри: коефициент на правец 9966 и отсечок од ординатата $-3,007$.

Примерок од крвна плазма со волумен 1,00 mL е земен од пациент и помешан со 1,00 mL антикоагулантен реагенс. Потоа 1,00 mL од така добиениот раствор е разреден до 100 mL во волуметриска колба и за овој раствор е добиен интензитет на расејување од 56,80. Да се пресмета концентрацијата на фибриноген (во g/L) во примерокот од плазма.

- 9.18. Единвеј (E. Edionwe) и соработниците развиле едноставна метода за спектрофотометриско определување на содржината на сок од брусница во мешан бистар сок од јаголко и брусница преку мерење на апсорбанцата на 520 nm, каде што се наоѓа апсорпциониот максимум на антоцијаните (црвени пигменти застапени во брусница, но не и во јаголко). За ова определување како стандард е користен 100 % сок од брусница, од кој со разредување е направена „стандардна“ серија раствори кои содржат: 5 %, 10 %, 15 % и 20 % сок од брусница и е измерена нивната апсорбанца. Добиената равенка за калибрационата права е со облик:

$$y = 0,060 \cdot x - 0,047 \quad (R^2 = 0,9987),$$

каде што y е апсорбанца, а x е % на сок од брусница. За испитуваните мешани сокови од јаголко и брусница е измерена апсорбанца од 0,677, 0,887 и 1,127. Да се пресмета уделот на сок од брусница во испитуваните сокови.

- 9.19. Нитрати во природните води се определуваат спектрофотометриски така што се додава фенолдисулфонска киселина која со нитрати дава продукт со жолта боја и апсорпционен максимум на 410 nm. Примерок од природна вода е обработен на следниот начин: земени се 100,0 mL проба, додадени се 0,8 mL H_2SO_4 и потоа разреден раствор на сребро сулфат за да се исталожат присутните хлориди (може да интерферираат).

Талогот е отстранет со филтрирање, филтратот е неутрализиран со раствор на NaOH и испарен речиси до суво. На остатокот се додадени 2 mL раствор на фенолдисулфонска киселина, 20 mL дестилирана вода и 6 mL амонијак. Смесата е пренесена во волуметриска колба од 50,00 mL, која е дополнета до ознаката со дестилирана вода. Со истата постапка, почнувајќи од растворот на фенолдисулфонска киселина, подготвена е слепа проба.

Стандарден раствор од нитрат е подготвен со растворање на 0,0620 g безводен калиум нитрат во 1,00 L вода. Потоа е земен уште еден примерок од 100,0 mL од истата природна вода, во него е додаден 1,00 mL од стандардниот раствор на KNO₃ и изведена е целата постапка. Измерените апсорбанци се следните: за слепата проба 0,016; за примерокот 0,336 и за примерокот со додаден стандард 0,886. Да се пресмета концентрацијата на нитрати во испитуваниот примерок вода во ppm.

9.20. Натриум нитрит често се додава во производи од месо за да ја забави оксидацијата и промената на црвената боја на месото во сивкаста. Од друга страна, постои загриженост од неговата прекумерна употреба која може да предизвика заболувања и токму поради тоа е неопходно да се определува неговата содржина во месото и месните производи. Една спектрофотометриска метода за определување на нитрити во месо се базира на реакција со *N*-1-нафтилендиамин и сулфанилна киселина, при што се добива обоен комплекс со $\epsilon = 2,0 \cdot 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ на 540 nm. Да се определи колкава маса примерок треба да се земе за анализа за да се измери апсорбанца од 0,500 доколку, по обработката на примерокот, растворот за анализа има волумен од 100,0 mL, а за мерењето се користи кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Дозволената содржина на нитрити во месни производи е 100 mg/kg.

9.21. Во 2002 година Републичкиот завод за здравствена заштита на Македонија издаде решение за забрана за користење на една комерцијална минерална вода откако во неа била пронајдена содржина на арсен точно 4 пати поголема од максимално дозволените пропишани вредности. Еден од начините за анализа на арсен е со методата на стандарден додаток. За таа цел, 5,00 mL обработена минерална вода е анализирана со помош на атомска емисиона спектроскопија со индуктивно спрегната плазма и одговорот од анализата е добиен како број пропорционален со можноста на емитираното зрачење од атомите на арсен. Вредноста која е добиена во релативни единици изнесува 3825. На аликвот од 5,00 mL се додадени 1000 μL стандарден раствор во кој вкупната содржина на арсен изнесува 800 $\mu\text{g/L}$ и пробата е дополнета до 10,00 mL со дестилирана вода. Измерената моќност на зрачењето во пробата изнесувала 9562,5 единици. Да се пресмета содржината на арсен во минералната вода и колкава е максимално дозволената содржина на арсен во водата за пиење.

9.22. Во примерок од 200 mL бунарска вода е додаден раствор од хидроксиламин хидрохлорид во вишок за да се редуцира присутното железо до двовалентно. Потоа е додаден ацетатен пуфер и раствор од 4,7-дифенил-1,10-фенантролин во вишок и добиениот раствор е дополнет до 250 mL. Трансмитањата на овој раствор на 533 nm изнесувала 34,0 %.

Во следниот чекор е подготвен друг раствор со растворање на 16,5 mg железо во прав во киселина и е обработен на ист начин како првиот раствор со дополнување до 250,0 mL. Од него се земено 5,00 mL и префрлено во волуметриска колба од 50,00 mL, која е дополнета до ознаката. Трансмитањата на овој раствор од 41,1 % е измерена во истата кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm како и за првото мерење. Да се пресмета концентрацијата на железо во бунарската вода изразена во ppm.

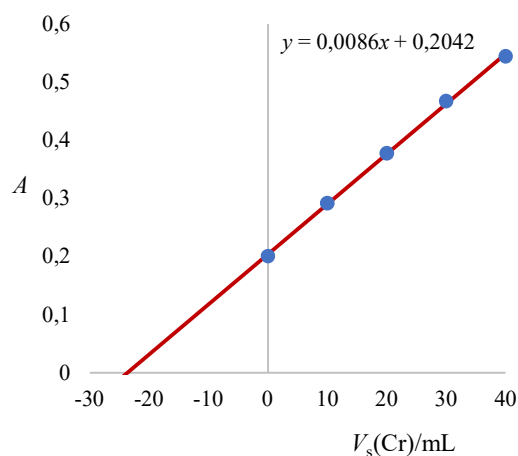
9.23. Две безбојни супстанции А и В реагираат и образуваат обоен комплекс АВ кој апсорбира зрачење на бранова должина од 550 nm и има моларен апсорпционен коефициент од $490 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Константата на дисоцијација на комплексот АВ е $6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Да се пресмета колкава ќе биде апсорбанцата на раствор кој е подготвен со мешање на еднакви волумени од раствори на А и на В, двата со концентрација од 0,0100 mol/L. Мерењето е направено во кивета со дебелина на слојот на растворот од 0,50 cm.

9.24. Содржината на фосфати може да се определи спектрофотометриски така што фосфатниот јон под дејство на амониум молибдат $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ се преведува во комплекс на фосфомолибденска киселина која со редукциони средства се редуцира во молибденско сино. Содржината на фосфати во примерок од морска вода е определена на следниот начин: на 10,00 mL примерок се додаваат 0,50 mL раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 1,0 cm³ раствор на метол, 1,0 mL раствор на $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и волуметриската колба се дополнува до 25,00 mL со дестилирана вода. На ист начин е подготвен и примерок во кој, покрај 10,00 mL морска вода, се додадени и 5,00 mL стандарден раствор на фосфати со концентрација од 0,5 ppm и сите реагенси и колбата е дополнета до 25,00 mL. Растворите се оставаат да стојат 30 min и потоа се спектрофотометрираат на $\lambda = 600 \text{ nm}$, при што се измерени апсорбанци од 0,216 и 0,345 за првиот и вториот раствор, соодветно. Да се пресмета концентрацијата на фосфати во морската вода!

9.25. Проба од нафта со маса од 2,11 g е растворена и разредена до 250,0 mL. Содржината на кобалт во примерокот е определувана така што 25,00 mL од примерокот се разредени како што е дадено во табелата. Да се пресмета масениот удел на кобалт во нафтата.

Проба	Волумен/mL			Апсорбанца (1 cm)
	Co(II) 3,00 ppm	Лиганд	H ₂ O	
25,00	0,00	20,00	5,00	0,398
0,00	5,00	20,00	25,00	0,510

- 9.26. Концентрацијата на хром во воден раствор од непознат примерок е определена така што се земени порции од по 10,00 mL и ставени во пет волуметриски колби од 50,00 mL. Потоа во секоја од колбите, освен првата, се додадени определени волумени (10, 20, 30 и 40 mL) од стандарден раствор на хром со концентрација од 12,2 ppm. Колбите се дополнети до ознаката со дестилирана вода и измерена е нивната апсорбанца на 430 nm. На графикот е прикажана калибрационата права со облик $y = 0,086 \cdot x + 0,2042$ ($R^2 = 0,999$), каде што y е апсорбанца, а x е волумен (во mL) од стандардниот раствор на Cr. Да се пресмета масата на хром во 10,00 mL од испитуваниот примерок и концентрацијата на хром во него (во ppm).



- 9.27. Селен во примерок од бразилски ореви со маса од 100 mg е анализиран со мерење на флуоресценцијата на 525 nm на продуктот 4,5-пиасселенол образуван со реакција на селен(IV) со 2,3-диаминонафтаген. Продуктот е екстрахиран во 10 mL циклохексан и измерена е неговата флуоресценција. Потоа е направена и серија раствори од примерок со стандарден додаток на раствор на селен со концентрација од 1,40 $\mu\text{g/mL}$ и измерена е нивната флуоресценција. Податоците од сите мерења се дадени во табелата. Да се конструира калибрационата права и да се определи концентрацијата на селен во испитуваниот раствор и масениот удел на селен во бразилските ореви.

$V(\text{Se})/\text{mL}$	0,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Моќност на флуоресценција	33,4	44,2	52,4	61,8	69,3

- 9.28. Измерени се 258,5 mg примерок од еден минерал за да се определи содржината на никел и цинк. Примерокот е иситнет, растворен во киселина, во растворот е додаден вишок од комплексобразувач L и волуметриската колба е дополнета до 500 mL. Никел и цинк образуваат стабилни комплекси од видот NiL_2 и ZnL_2 со карактеристични апсорпциони максимуми на 553 nm и 637 nm. Вредностите на моларните апсорпциони коефициенти на комплексите на двете бранови должини се:

	553 nm	637 nm
$\epsilon(\text{NiL}_2)/(\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	1220	473
$\epsilon(\text{ZnL}_2)/(\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	0	6290

Измерени се апсорбанци од 0,1074 и 0,3184 на 553 nm и 637 nm, соодветно, на подготвениот раствор од примерокот, а дебелината на слојот на растворот во киветата е 1,00 cm. Да се пресмета масениот удел на никел и цинк во минералот.

9.29. Во примерок од еден минерал спектрофотометриски се анализирани кобалт и никел со употреба на комплексообразувачот 2,3-хиноксалиндитиол, со кој и едниот и другиот метален јон образуваат стабилни комплекси со карактеристични апсорпциони максимуми на 510 nm и 656 nm, за комплексот на кобалт и на никел, соодветно. Вредностите на моларните апсорпциони коефициенти на комплексите на двете бранови должини се:

λ/nm	$\varepsilon(\text{CoL})/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\varepsilon(\text{NiL})/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
510	36400	5520
656	1240	17500

Минералот со маса од 0,3250 g е иситнет, растворен во киселина и волуметриската колба е дополнета до 500,0 cm³. Волумен од 50,00 cm³ од овој раствор е третиран за отстранување на интерферентните супстанции, а потоа е додаден раствор од комплексообразувачот и растворот е дополнет до 100,0 cm³. Измерената апсорбанца на 510 nm и 656 nm на овој раствор е 0,9609 и 0,5348, соодветно, а дебелината на слојот на растворот во киветата е 1,00 cm. Да се пресмета масениот удел на кобалт и никел во минералот.

9.30. Концентрациите на Fe(III) и Cu(II) во смеса може да се определат со помош на образување комплекси со хексацијанорутенат(II), при што се формираат виолетов комплекс на Fe(III) ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) и светлозелен комплекс на Cu(II) ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$). Моларните апсорпциони коефициенти на комплексите изразени во L mol⁻¹ cm⁻¹ за двете бранови должини се:

A	ε_{550}	ε_{396}
Fe(III)-комплекс	9970	88
Cu(II)-комплекс	78	957

Минерал со маса од 1,7780 g е растворен и растворот е дополнет до 1,0 L со дестилирана вода. Волумен од 10,00 mL од овој раствор е третиран со комплексообразувач хексацијанорутенат(II) и растворот е дополнет до 100,0 mL. Кога примерокот што содржи Fe(III) и Cu(II) се анализира во кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm, апсорбанците на смесата на 396 nm и на 550 nm се 0,1375 и 0,4097, соодветно. Да се пресметаат:

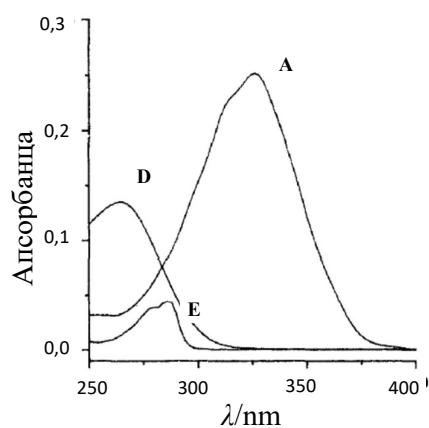
- A. Концентрација на Fe и Cu во конечниот раствор.
 B. Масениот удел на железо (55,85 g/mol) и бакар (63,55 g/mol) во рудата.

9.31. Бланко (Blanco) со соработниците разработиле метода за определување на смеса од две компоненти со спектри што се преклопуваат, преку примена на линеарна регресиона анализа за повеќе бранови должини. Така, титан и ванадиум се определени преку нивните комплекси со H₂O₂. Резултатите за смеса Ti(IV) и V(V) и за стандардите од 5,50 ppm Ti(IV) и 8,80 ppm V(V) измерени на две бранови должини, 390 и 510 nm, се дадени во табелата. Да се определи концентрацијата на Ti(IV) и V(V) во смесата во ppm.

λ/nm	Ti(IV) стандард	V(V) стандард	Смеса
390	0,835	0,305	0,815
510	0,158	0,354	0,356

9.32. Апсорпционите спектри на одделни раствори на витамините А, D и E, подготвени во *n*-хексан (со концентрација од 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ за витамин А и D и концентрација од 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ за витамин E), се прикажани на сликата, а соодветните апсорбанци прочитани за трите раствори се дадени во табелата.

λ/nm	A (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	D (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	E (3 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	A(примерок)
268	0,035	0,133	0,003 \approx 0	0,081
288	0,088	0,065	0,045	0,126
325	0,250	0,000	0,000	0,200



Анализирана е една желатинска капсула која содржи масло во кое се растворени трите витамини. Ова масло е растворено во 50,00 mL хексан и квантитативно пренесено во волуметриска колба од 50,00 mL. Потоа е земен волумен од 0,10 mL од овој раствор и пренесен е во колба од 10,00 mL, која е дополнета до ознаката со хексан. Апсорбанцата на вака разредениот раствор од примерокот е измерена на трите бранови должини и вредностите се дадени во последната колона од горната табела, како A(примерок).

- A. Да се пресмета масената концентрација на секој витамин во растворот.
B. Да се пресмета масата на секој витамин во мултивитаминаската капсула.

9.33. Џонс и Тачер (Jones и Thatcher) разработиле спектрофотометриска метода за анализа на аналгетски таблети што содржат аспирин, фенацетин и кофеин. Примерокот се раствора во CHCl_3 и се екстрахира со воден раствор на NaHCO_3 за отстранување на аспирирот. По завршената екстракција, хлороформскиот слој се пренесува во волуметриска колба од 250 mL и се дополнува до ознаката со CHCl_3 . Волумен од 2,00 mL од овој раствор се разредува во волуметриска колба од 200,0 mL со CHCl_3 . Апсорбанцата на крајниот раствор се мери на бранови должини од 250 nm и 275 nm, на кои апсорпционите коефициенти за кофеин и фенацетин се:

$$\begin{aligned} \text{кофеин:} \quad a_{250} &= 0,0131 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1} & a_{275} &= 0,0485 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \text{фенацетин:} \quad a_{250} &= 0,0702 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1} & a_{275} &= 0,0159 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

За аналгетска таблета, третирана според опишаната постапка, се добиени апсорбанци од 0,5878 на 250 nm и 0,2242 на 275 nm со кивета со дебелина на слојот на растворот од 1,00 cm. Да се пресмета содржината на кофеин и фенацетин (во mg) во таблетата.

9.34. Познато е дека образувањето на комплекс на паладиум(II) со 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон е една од најчувствителните реакции за определување на паладиум, бидејќи комплексот што се добива има моларен апсорпционен коефициент $2,2 \cdot 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Доколку најмалата измерена апсорбанца е 0,001 и мерењето се врши во кивета со дебелина на слојот на растворот од 10,0 cm, да се пресмета најниската можна концентрација на Pd(II) која може да се определи спектрофотометриски. Ако волуменот на растворот е 10 mL, да се пресмета колкава маса паладиум има во растворот. $M(\text{Pd}) = 106,42 \text{ g/mol}$.

9.35. Константата на рамнотежа на еден киселинско-базен индикатор е определена спектрофотометриски така што е подготвен еден раствор од индикаторот со концентрација $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Од овој раствор се земени три еднакви волумени од по 5,00 mL во волуметриски колби од 10,00 mL и во првата е додадена киселина, во втората е додадена база, а во третата е додаден пуфер со $\text{pH} = 4,2$ до ознаката. Потоа се измерени следните апсорбанци: 0,616, 0,205 и 0,494, на трите подготвени раствори соодветно, на бранова должина на која апсорбира и недисоцираната и дисоцираната форма на оваа слаба киселина. Да се пресмета константата на дисоцијација на киселинско-базниот индикатор.

Помош: Да се тргне од равенката за апсорбанцата на смесата: $A = A(\text{HA}) + A(\text{A}^-)$, да се запише во развиена форма за двете форми ($\epsilon \cdot l \cdot [\text{HA}]$; $\epsilon \cdot l \cdot [\text{A}^-]$), а потоа да се замени прво за едната, па потоа за другата форма ($[\text{HA}] = c - [\text{A}^-]$; $[\text{A}^-] = c - [\text{HA}]$) за да се изведе изразот за пресметување на K_a користејќи ги вредностите на трите измерени апсорбанци: $A(\text{HA})$, $A(\text{A}^-)$ и $A(\text{смеса})$ и pH на третиот раствор.

9.36. Еден студент по хемија добил задача да најде начин како да ги анализира продуктите кои се добиваат при нитрирање на анилин како функција од температурата, и тоа во третата фаза од оваа реакција. Во првата фаза анилинот се преведува во ацетанилид, во втората се изведува нитрирање, при што се добиваат *o*- и *p*-нитроацетанилид, а во третата фаза тие се преведуваат во *o*- и *p*-нитроанилин ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$), кои се нерастворливи во вода и се одделуваат како кристали од реакционата смеса. Од 10,00 g анилин при реакција на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ е добиен продукт со маса од 12,00 g, кој е растворен во 100,0 mL етанол и измерена е апсорбанцата на смесата на две бранови должини (дадени во табелата долу заедно со соодветните моларни апсорпциони коефициенти на *o*- и *p*-нитроанилин). Да се пресмета масениот удел на изомерите во продуктот. $M(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2) = 138,12 \text{ g/mol}$.

λ/nm	$\epsilon(o\text{-нитроанилин})$	$\epsilon(p\text{-нитроанилин})$	$A(\text{смеса})$
285	5260	1400	0,321
347	1280	9200	0,866

9.37. За определување на степенот на чистота на калиум хидрогенфосфат е извршена анализа на содржината на фосфор ($30,97 \text{ g/mol}$) со атомска апсорпциона спектрометрија. Притоа се измерени апсорбанците на стандардните раствори (табела долу), а примерокот е подготвен со растворање на $1,6602 \text{ g}$ од цврстата супстанца во 100 mL вода. За овој раствор е измерена апсорбанца од $0,104$. Да се пресмета масениот удел на K_2HPO_4 ($174,18 \text{ g/mol}$) во примерокот.

$\chi(\text{P})/\text{ppm}$	1150	3450	5750	8050
<i>A</i>	0,044	0,130	0,213	0,288

9.38. Синтетизирана била L-канаванинокилибарна киселина, $M_r(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7) = 292,25$, необичен аналог на аминокиселина, а потоа била преведена во нејзината бариумова сол за да се спречи циклизација. Познато е дека бариумот реагира со киселината во количествен однос $1 : 1$. За да се определи чистотата на синтетизираниот продукт, направена е анализа на бариумот со атомска апсорпциона спектроскопија. За таа цел се измерени $18,4 \text{ mg}$ примерок и се растворени во разредена азотна киселина. Растворот е дополнет до $100,0 \text{ mL}$ со дестилирана вода. Потоа $10,0 \text{ mL}$ од овој раствор се разредени до $50,0 \text{ mL}$ и измерена е апсорбанцата на растворот, како и апсорбанцата на 5 стандардни раствори на бариум (табела долу). Да се пресмета чистотата на синтетизираната киселина сметајќи дека таа е квантитативно преведена во нејзината бариумова сол. $M(\text{Ba}) = 137,33 \text{ g/mol}$.

$\chi(\text{Ba})/\text{ppm}$	1,00	4,00	10,00	20,00	30,00	проба
<i>A</i>	0,044	0,178	0,483	0,993	1,512	0,769

9.39. Во еден примерок од крвен серум е анализирана содржината на литиум со атомска емисиона спектроскопија и со примена на методата на стандарден додаток. Земени се три аликвоти од крвен серум од по $0,500 \text{ mL}$, додадени се по $5,00 \text{ mL}$ вода и потоа кон нив се додадени 0 , $10,0$ и $20,0 \text{ }\mu\text{L}$ стандарден раствор на литиум хлорид со концентрација од $0,0500 \text{ mol/L}$. Да се пресмета концентрацијата на литиум во крвниот серум изразена во ppm.

9.40. Инфрацрвените спектри обично се снимаат во трансмисионен мод за да може на иста скала да се прикажат и силните и слабите апсорпциони ленти. Две супстанции А и В, имаат апсорпциони максимуми на 2022 cm^{-1} и 1993 cm^{-1} , соодветно. Одделните стандардни раствори на двете супстанции со концентрација од $0,010 \text{ mol/L}$, во кивета со дебелина на слојот на растворот од $0,005 \text{ cm}$, имале трансмитанца дадена во табелата подолу. Во истата кивета, раствор кој ги содржи супстанците А и В имал трансмитанца $47,7 \%$ на 2022 cm^{-1} и $74,5 \%$ на 1993 cm^{-1} . Да се пресмета концентрацијата на А и В во смесата.

Бранов број/ cm^{-1}	<i>T</i> (А)	<i>T</i> (В)
2022 cm^{-1}	31,0 %	97,4 %
1993 cm^{-1}	79,7 %	20,0 %

Помош: Трансмитанците да се претворат во апсорбанци, да се пресметаат $\varepsilon(A)$ и $\varepsilon(B)$ на двата бранови броја и да се реши системот од две равенки со две непознати.

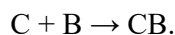
- 9.41. Податоците за моларните апсорпциони коефициенти за индикаторите тимол сино (ТВ, од англ. thymol blue), семитимол сино (СТВ, од англ. semithymol blue) и метил-тимол сино (МТВ, од англ. methylthymol blue) се дадени во табелата. Апсорбанцата на смеса од трите индикатори изнесувала 0,642 на 455 nm, 0,547 на 485 nm и 0,823 на 545 nm. Да се пресмета концентрацијата на секој индикатор во смесата.

λ/nm	$\varepsilon(\text{ТВ})/(\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\varepsilon(\text{СТВ})/(\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\varepsilon(\text{МТВ})/(\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
455	4800	11100	18900
485	7350	11200	11800
545	36400	13900	4450

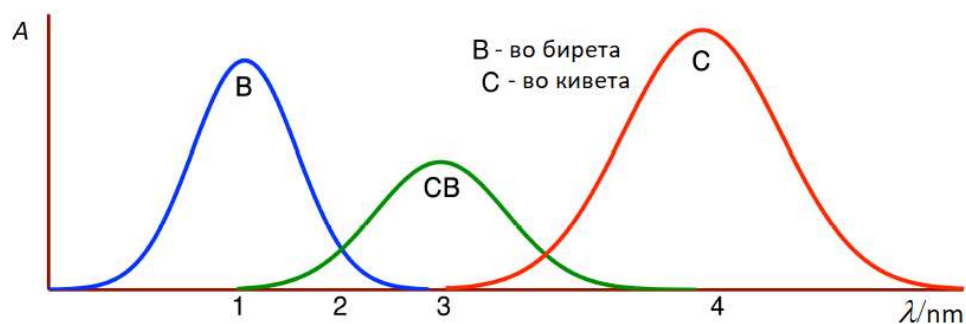
- 9.42. Во табелата долу се дадени производите $\varepsilon \cdot l$ за четири соединенија: *o*-, *m*- и *p*-ксилен и етилбензен на четири бранови должини во инфрацрвеното подрачје. Дадена е и апсорбанцата на нивна смеса измерена при четирите бранови должини. Да се пресмета концентрацијата на секоја од компонентите во смесата.

λ/nm	$\varepsilon \cdot l(p\text{-ксилен})$	$\varepsilon \cdot l(m\text{-ксилен})$	$\varepsilon \cdot l(o\text{-ксилен})$	$\varepsilon \cdot l(\text{етилбензен})$	$A(\text{смеса})$
12,5	1,5020	0,0514	0	0,0408	0,1090
13,0	0,0261	1,1516	0	0,0820	0,1016
13,4	0,0342	0,0355	2,5320	0,2933	0,1715
14,3	0,0340	0,0684	0	0,3470	0,0308

- 9.43. Да се разгледаат можностите за спектрофотометриска титрација на супстанца С со супстанца В, ако се знае дека тие стапуваат во реакција која може да се запише со равенката:



Апсорпционите спектри на раствори од супстанците В, С и СВ се прикажани на сликата. Да се скицираат кривите на титрација кои би се добиле ако се следи апсорбанцата на брановите должини 1, 2, 3 и 4. Да се утврди која бранова должина би била најпогодна за следење на текот на титрацијата.



РЕШЕНИЈА

1. РАСТВОРИ

- 1.1. $1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 1 \text{ mg/L}$
- 1.2. $c(\text{C}_{20}\text{H}_{42}) = 7,08 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$
- 1.3. $m(\text{HClO}_4) = 26,5 \text{ g}; m(\text{H}_2\text{O}) = 11,1 \text{ g}$
- 1.4. $m(\text{p-p}) = 1670 \text{ g}; m(\text{HClO}_4) = 1177 \text{ g}$
- 1.5. $c(\text{KI}) = 1,41 \text{ mol/L}$
- 1.6. $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- 1.7. $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ пред јадење, $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ по јадење
- 1.8. $m(\text{p-p}) = 1046 \text{ g};$
 $m(\text{етилен гликол}) = 376,6 \text{ g}$
- 1.9. $V(\text{H}_2\text{O}) = 71,33 \text{ L}$
- 1.10. $m(\text{јод}) = 1,5 \text{ kg}$
- 1.11. $1,804 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}$
- 1.12. A. $c(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2) = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
B. $c(\text{Cl}^-) = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
C. $\text{ppm K}^+ = 445,7$
- 1.13. A. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ mol/L}$
B. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,035 \text{ mol/L}$
C. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$
- 1.14. $c(\text{H}^+) = 0,10 \text{ mol/L};$
 $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,20 \text{ mol/L};$
 $c(\text{NO}_3^-) = 0,50 \text{ mol/L}$
- 1.15. $c = 1,28 \text{ mol/L}$
- 1.16. $m(\text{PbCl}_2) = 6,95 \text{ g}$
- 1.17. $m(\text{CO}_2) = 46,52 \text{ mg};$
 $c(\text{HClO}_4) = 2,857 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- 1.18. $m(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 0,9627 \text{ g};$
 $c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 5,833 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- 1.19. $c(\text{Pb}^{2+}) = 63 \text{ } \mu\text{mol/L}$
- 1.20. $c_a = 0,045 \text{ mol/L}; c_b = 0,245 \text{ mol/L}$
- 1.21. $w(\text{Cu}) = 2,31 \text{ ppm}$
- 1.22. $c(\text{Cu}^{2+}) = 2,314 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 1.23. $V(\text{HCl}) = 150 \text{ mL}$
- 1.24. $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,29 \text{ mL}$
- 1.25. $m(\text{p-p}) = 21,6 \text{ g}$
- 1.26. A. $m(\text{KOH}) = 16,8 \text{ g}$
B. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,32 \text{ g}$
C. $m(\text{AgNO}_3) = 5,52 \text{ g}$
D. $m(\text{KMnO}_4) = 118,5 \text{ g}$
E. $m(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 5,95 \text{ g}$
F. $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 6,09 \text{ g}$
- G. $m(\text{NaCl}) = 5,84 \cdot 10^{-4} \text{ g}$
H. $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,669 \text{ g}$
I. $m(\text{проба}) = 40,08 \text{ g}$
J. $m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 14,997 \text{ g}$
K. $m(\text{CuSO}_4) = 2 \text{ g}$
L. $m(\text{AgNO}_3) = 12,5 \text{ g}$
M. $m(\text{BaCl}_2) = 18 \text{ g}$
- 1.27. A. $V(\text{HCl}) = 10 \text{ mL}$
B. $V(\text{HClO}_4) = 87,5 \text{ mL}$
C. $V(\text{NaOH}) = 126 \text{ mL}$
D. $V(\text{HCl}) = 36,5 \text{ mL}$
E. $V(\text{HNO}_3) = 32,3 \text{ mL}$
F. $V(\text{HCOOH}) = 80 \text{ mL}$
- 1.28. A. $V(\text{HNO}_3) = 67,2 \text{ mL}$
B. $V(\text{NaOH}) = 16,9 \text{ mL}$
C. $V(\text{HCl}) = 24,9 \text{ mL}$
D. $V(\text{HClO}_4) = 39,5 \text{ mL}$
E. $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 48,7 \text{ mL}$
F. $V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 34,2 \text{ mL}$
- 1.29. $V_1 = 35 \text{ mL}, V_2 = 15 \text{ mL}$
- 1.30. $V_1 = 3,97 \text{ mL}, V_2 = 1,99 \text{ mL},$
 $V_3 = 0,397 \text{ mL}$
- 1.31. Со автоматска пипета од $10-100 \text{ } \mu\text{L}$ ($\pm 0,15$) се земаат $100 \text{ } \mu\text{L}$, се префрлаат во волуметриска колба од 10 mL и потоа колбата се дополнува со растворувач до ознаката.
- 1.32. $m(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ g}$
- 1.33. $\rho = 1,801 \text{ g/cm}^3;$
 $V_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 55,55 \text{ mL}$
- 1.34. $V(\text{H}_2\text{O}) = 24 \text{ mL}, V(\text{p-p}) = 25,21 \text{ mL}$
- 1.35. $c = 0,978 \cdot c_0$
- 1.36. $V_2(\text{NaOCl}) = 3,20 \text{ L}$
- 1.37. A: $\gamma = 1,3142 \cdot 10^{-4} \text{ g/L};$
B: $m = 1,3142 \cdot 10^{-4} \text{ g}$, оваа маса не може да се извага на аналитичка вага; C: првата
- 1.38. A: $5,01 \text{ mL}$, 30 % раствор на NaOH се внесени во волуметриска колба од 500 mL и колбата е дополнета до ознаката со дестилирана вода;
B: $c = 0,004 \text{ mol/L};$
C: $c = 0,001 \text{ mol/L}$

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ГРЕШКИ

- 2.1. 4, 4, 3
- 2.2. A. 3,71; B. 10,7; C. 40; D. $2,85 \cdot 10^{-6}$;
E. 12,6251; F. $6,0 \cdot 10^{-4}$; $2,42 \cdot 10^2$
- 2.3. A. 178 mL, 3 значајни цифри
B. 5,8 mL, 2 значајни цифри
C. 21 mL, 2 значајни цифри
- 2.4. Значајни: A, B, D, E, F, G;
не се значајни C, H
- 2.5. $5 \cdot 10^2$; $4,8 \cdot 10^2$; $4,80 \cdot 10^2$
- 2.6. Броевите имаат 4, 3, 2 значајни цифри, соодветно. Вредностите за $[H^+]$ може да се запишат со 2 значајни цифри во сите три случаи.
- 2.7. 4 mL, 12,5 mL, 15 mL
- 2.8. A. I и III се измерени на аналитичка вага, II и IV со техничка.
B. Во сите мерења несигурна е последната цифра.
C. Значајни цифри: I – 7; II – 4; III – 6; IV – 3. Апсолутна неодреденост: I – $\pm 0,0001$;
II – $\pm 0,001$; III – $\pm 0,0001$; IV – $\pm 0,1$.
Релативна неодреденост:
I – $5,04 \cdot 10^{-5} \%$; II – 0,049 %;
III – 0,0001 %; IV – 0,10 %.
D. Вагата I
- 2.9. A. Мензура A: 82 mL, точно позната 8, несигурна 2; мензура B. 110 mL, точно познати 1 и 1, несигурна 0; мензура C. 330 mL, точно познати 3 и 3, несигурна 0;
B. Значајни цифри: A. 2; B и C. 3.
Апсолутна неодреденост: A. ± 2 ;
B: ± 5 ; C: ± 10 . Релативна неодреденост: A. 2,43 %; B. 4,55 %;
C. 3,03 %; C. Со мензура A.
- 2.10. $M(BaF_2) = 175,324 \text{ g/mol}$,
 $M(C_6H_4O_4) = 140,092 \text{ g/mol}$
- 2.11. Средна вредност = 30,117 ppm,
медијана = 30,107 ppm,
ранг = 0,142 ppm, стандардна девијација 0,051 ppm, коефициент на варијација 0,169 % и варијанца 0,0026 ppm.
- 2.12. Средна вредност = 243,53 mg,
медијана = 243,35 mg, ранг = 37,4 mg, стандардна девијација 11,89 mg и варијанца 141,28 mg.
- 2.13. Средни вредности: 95,56; 55,47; 26,25; 8,99; стандардни девијации: 2,16; 2,11; 1,78; 0,14
- 2.14. 2,87 ppb
- 2.15. A. Студент A: средна вредност 23,02 mL, стандардна девијација 0,2495; студент B: средна вредност 25,225 mL, стандардна девијација 0,0252; B. Попрецизен бил студент B. C. Студент A добил поточен резултат.
- 2.16. A. $s_{\text{вк}}^2 = 0,154$, $s_{\text{m}}^2 = 0,054$,
 $s_{\text{s}}^2 = 0,100$; B. 65,1 % од вкупната варијанца се должи на земање примерок. Таа може да се намали со земање на поголем број примероци и со варирање на нивната големина.
- 2.17. A. $s_{\text{вк}}^2 = 93 \%$, $s_{\text{m}}^2 = 3,3 \%$,
 $s_{\text{s}}^2 = 89,7 \%$;
B. 96,4 % од вкупната варијанца се должи на земање примерок. Таа може да се намали со земање на поголем број примероци и со варирање на нивната големина.
C. $V = 82,1 \text{ L}$
- 2.18. $M = 255,184 \pm 0,013 \text{ g/mol}$
- 2.19. --
- 2.20. $c = 0,4507 \text{ mol/L}$; апсолутна неодреденост 0,0005 mol/L;
релативна неодреденост 0,1104 %
- 2.21. --
- 2.22. $M = 16,0 \pm 0,4 \text{ g/mol}$
- 2.23. Метода A, апсолутна неодреденост 0,006 mol/L,
Метода B, апсолутна неодреденост 0,002 mol/L
- 2.24. $V(\text{NaOH}) = 1,67 \text{ mL}$,
B. $0,169 \pm 0,002 \text{ mol/L}$
- 2.25. Апсолутна неодреденост
A. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, B. $9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$,
C. $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

- 2.26. $c = 0,2823 \pm 0,0003 \text{ mol/L}$
 2.27. $c = 0,099 \pm 0,005 \text{ mol/L}$ или
 $c = 0,099 \text{ mol/L} \pm 4,97 \%$
 2.28. $c = 0,6675 \pm 0,0012 \text{ mol/L}$

- 2.29. $A_r = 0,01616 \pm 0,00010$
 2.30. A. $m(\text{P}) = 0,112 \pm 0,001 \text{ g}$;
 B. $w(\text{P}) = 2,17 \%$

3. ГРАВИМЕТРИЈА

- 3.1. $w(\text{KCl}) = 97,12 \%$
 3.2. $w(\text{Fe}) = 10,61 \%$
 3.3. $w(\text{CuFeS}_2) = 83,83 \%$
 3.4. $A_r(\text{Ra}) = 225,3$
 3.5. $w(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 25,69 \%$
 3.6. $m(\text{FeS}_2) = 149,9 \text{ mg}$
 3.7. $w(\text{Al}) = 7,93 \%$
 3.8. $w(\text{пиперидин}) = 95,14 \%$
 3.9. A: $w(\text{H}_2\text{O}) = 4,58 \%$
 B: $w(\text{Cu, влажна проба}) = 2,27 \%$
 C: $w(\text{Cu, сува проба}) = 2,37 \%$
 3.10. $m(\text{проба}) = 0,5128 - 0,5412 \text{ g}$
 3.11. $\gamma(\text{Ca}) = 0,8090 \text{ g/L}$
 3.12. $\gamma(\text{CaCO}_3) = 311 \text{ mg/L} = 311 \text{ ppm}$
 3.13. $m(\text{проба}) = 1,2718 \text{ g}$
 3.14. $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 34,88 \%$
 3.15. $m(\text{FeCO}_3) = 0,4155 \text{ g}$
 3.16. $w(\text{Mn}) = 12,41 \%$
 3.17. $c(\text{Pb}) = 0,01411 \text{ mol/L}$
 3.18. $m(\text{P}) = 7,7 \text{ mg}$
 3.19. $w(\text{Mg}) = 14,03 \%$
 3.20. $x = 5$
 3.21. $w(\text{BaS}) = 1,00 \%$
 3.22. $A_r = 24,12$
 3.23. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 3.24. $X = \text{Cl}$
 3.25. $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,542 \text{ g}$
 3.26. $m(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 0,1354 \text{ g}$
 3.27. $w(\text{Ca}) = 19,01 \%$
 3.28. $w(\text{Al}) = 18,67 \%$
 3.29. $m(\text{легура}) = 102 \text{ до } 148 \text{ mg}$
 3.30. $w(\text{As}) = 5,47 \%$
 3.31. $w(\text{Mn}) = 14,65 \%$
 3.32. $w(\text{Br}) = 3,97 \%$
 3.33. A: 12 таблети, B: $m = 2,2840 \text{ g}$
 3.34. $w(\text{Ca}) = 19,98 \%$
 3.35. A. $w(\text{SO}_2) = 0,26 \%$; B: 2602 ppm
 3.36. A: $w(\text{Fe}) = 30,00 \%$
 B: $w(\text{C}) = 64,56 \%$; $w(\text{H}) = 5,44 \%$
 C: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$
 3.37. 2 етокси групи
 3.38. $w(\text{Ce}) = 1,94 \%$
 3.39. $w(\text{Ba}) = 24,43 \%$; $w(\text{K}) = 33,01 \%$
 3.40. $w(\text{BaCl}_2) = 44,96 \%$;
 $w(\text{NaCl}) = 55,04 \%$
 3.41. $w(\text{HgCl}_2) = 63,10 \%$;
 $w(\text{HgBr}_2) = 36,90 \%$
 3.42. $w(\text{KCl}) = 38,56 \%$;
 $w(\text{KBr}) = 61,44 \%$
 3.43. $m(\text{C}) = 2,4051 \text{ g}$
 3.44. $w(\text{Zn}) = 60,33 \%$
 3.45. $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 61,10 \%$
 3.46. $w(\text{Mg}) = 9,21 \%$
 3.47. $w(\text{K}_2\text{CO}_3) = 14,49 \%$;
 $w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14,62 \%$
 3.48. 104 ppm
 3.49. $w(\text{MgCl}_2) = 47,55 \%$;
 $w(\text{NaNO}_3) = 52,45 \%$
 3.50. $w(\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) =$
 $24,98 \%$; $w(\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 75,02 \%$;
 $w(\text{Cl}) = 22,65 \%$
 3.51. $w(\text{AgNO}_3) = 40,06 \%$
 3.52. $w(\text{Ba}) = 47,36 \%$; $w(\text{K}) = 8,27 \%$;
 $w(\text{Cl}) = 31,95 \%$
 3.53. $w(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 10,51 \%$
 3.54. A. $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,1026 \text{ mol}$;
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; B. $w(\text{MgCl}_2) = 91\%$
 3.55. A: $m(\text{P}) = 5,51 \text{ mg}$
 B: $m(\text{P}) = 466 \text{ mg}$
 Во бурето најверојатно е
 растворен работникот.

4. КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ РАМНОТЕЖИ И ТИТРАЦИИ

- 4.1. A. 12,42; B. 2,00; C. 1,52; D. 2,60;
E. 1,16; F. 1,59; G. 2,25; H. 11,12;
I. 4,82; J. 2,19; K. 2,64; L. 4,15;
M. 9,65; N. 4,68; O. 12,36; P. 9,23;
Q. 8,37; R. 8,88; S. 11,65; T. 8,23;
U. 10,95; V. 12,59; W. 3,15;
X. 1,62; Y. 1,18; Z. 8,56; AA. 9,57;
BB. 7,00; CC. 7,00
- 4.2. A. 0,39; B. 13,60; C. 3,61
- 4.3. A. -0,61; B. 0,39; C. 2,39
- 4.4. A. 10,61; B. 5,62; C. 9,07
- 4.5. A. 2,41; B. 11,59; C. 12,42; D. 3,84
- 4.6. A. 2,41; B. 11,59; C. 12,42; D. 3,84
- 4.7. A. 11,03; B. 5,21; C. 1,78; D. 9,25;
E. 9,25
- 4.8. A. 14,01; B. 11,62; C. 4,62; D. 7,00
- 4.9. A. 1,70; B. 3,85; C. 3,39; D. 9,72;
E. 12,66; F. 11,58; G. 1,40
- 4.10. A. 2,52; B. 9,09; C. 1,56
- 4.11. $m(\text{NaCN}) = 7,35 \text{ mg}$
- 4.12. $\text{pH} = 2,41$
- 4.13. $c(\text{H}^+) = 1,24 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$
- 4.14. $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L}$
- 4.15. $m(\text{HCOOAg}) = 16,8 \text{ g}$
- 4.16. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,243 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 2,345 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$
- 4.17. $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2) = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2) = 1,869 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2) = 5,116 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ и
 $c(\text{OH}^-) = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 4.18. $K_a = 3,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$;
 $K_b = 3,31 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$
- 4.19. $K_a = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 4.20. $\text{p}K_a = 4,82$
- 4.21. $K_b(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3) = 6,44 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
- 4.22. $\text{pH} = 2,12$; $K_a = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 4.23. A. $\text{pH} = 3,07$; B. 0,631; C. $\text{pH} = 4,28$
- 4.24. A. $\text{pH} = 2,0$; $\alpha_1 = 1,9 \cdot 10^{-2}$;
B. $\text{pH} = 2,5$; $\alpha_2 = 5,9 \cdot 10^{-3}$;
C. $\text{pH} = 2$; $\alpha_1 = 1,78 \cdot 10^{-2}$;
 $\alpha_2 = 1,77 \cdot 10^{-3}$
- 4.25. $\text{pH} = 3,09$
- 4.26. $\text{pH} = 2,68$
- 4.27. $K_a = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- 4.28. $K_a = 3,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- 4.29. A. $c = 5,997 \text{ mol/L}$
B. $K_a = 1,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
C. $\text{pH}_1 = 1,12$; $\text{pH}_2 = 4,57$
- 4.30. $M = 180,03 \text{ g/mol}$;
 $K_a = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 4.31. A. $\text{pH} = 10,7$;
B. $[\text{OCl}^-]/[\text{HOCl}] = 16,7$
- 4.32. $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{HSO}_3^-) = 4,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{SO}_3^{2-}) = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 4.33. $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 8,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 5,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 4.34. $\alpha(\text{HA}) = 9,09 \cdot 10^{-2}$;
 $\alpha(\text{A}^-) = 9,09 \cdot 10^{-1}$, ДА
- 4.35. $\alpha(\text{BH}_2^{2+}) = 9,09 \cdot 10^{-1}$
- 4.36. $\text{pH} = 3,37$
- 4.37. A. 3,74; B. 3,92; C. 11,30; D. 3,76
- 4.38. A. 4,96; B. 0,13%; C. 4,74
- 4.39. $c(\text{C}_7\text{H}_4\text{NSO}_3\text{H}) = 6,18 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{NaC}_7\text{H}_4\text{NSO}_3) = 3,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- 4.40. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 14,9 \text{ g}$
- 4.41. $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 125 \text{ mL}$;
 $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 35,6 \text{ g}$
- 4.42. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 2,72 \text{ g}$
- 4.43. $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,13 \text{ mL}$;
 $V(\text{NaOH}) = 11,59 \text{ mL}$
- 4.44. За пуфер со $\text{pH} = 3,3$:
 $m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 3,22 \text{ g}$;
 $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL}$;
за пуфер со $\text{pH} = 6,5$:
 $m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 3,45 \text{ g}$;
 $V(\text{NaOH}) = 45,9 \text{ mL}$
- 4.45. $V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,84 \text{ mL}$;
 $m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 16,1 \text{ g}$
- 4.46. Со бараната рН-вредност можат да се подготват два пуфера, и тоа: карбонатен: $m(\text{KHCO}_3) = 3,02 \text{ g}$, $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 13,8 \text{ g}$, и амонијачен, $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 21,3 \text{ g}$, $V(\text{NH}_3) = 7,1 \text{ mL}$. Погolem пуферски капацитет ќе има

- амонијачниот пуфер, бидејќи поблиски се концентрациите на киселината и базата кои го сочинуваат пуферот.
- 4.47. A. KF со HCl
B. CH₃COOH и CH₃COONa или C₆H₅COOH со NaOH
C. CH₃COOH и CH₃COONa
D. HOCl со NaOH
E. NH₄Cl со NaOH
- 4.48. A. Оптимален pH-опсег е 7 – 9
B. При pH = 7,00, [TRIS]/[TRISH⁺] = 0,084, при pH = 9,00, [TRIS]/[TRISH⁺] = 8,4;
C. pH = 7,95
- 4.49. V(NaOH) = 49,35 mL
- 4.50. A. V(HCl) = 31,84 mL;
V(имидазол) = 68,15 mL
B. pH нема да се промени
- 4.51. A. pH = 7,77; B. pH = 6,95,
C. V(HClO₄) = 6,94 mL
- 4.52. A. m(NaHCO₃) = 0,824 g
B. pH = 10,31,
C. V(HNO₃) = 61,62 mL
- 4.53. V(NaOH) = 22,27 mL
- 4.54. m(C₆H₅NO₂) = 4,54 g;
V(NaOH) = 26,9 mL
- 4.55. m(Na₂SO₄) = 215,5 g;
m(H₂SO₄) = 19,62 g
- 4.56. c(NaClO₄) = 1,849 mol/L
- 4.57. I = 0,151 mol/L
- 4.58. I = 0,35 mol/L
- 4.59. I = 0,13 mol/L
- 4.60. A. I = 0,1 mol/L; B. I = 0,3 mol/L;
C. I = 0,6 mol/L
- 4.61. I = 0,108 mol/L
- 4.62. A. y(Na⁺) = 0,76, y(SO₄²⁻) = 0,34
B. y_± = 0,49
- 4.63. α(H⁺) = 3,7·10⁻³
- 4.64. A. c(OH⁻) = 0,0334 mol/L;
pH = 12,52;
B. α(OH⁻) = 0,0271;
pH = 12,43
- 4.65. pH = 2,07
- 4.66. A. ΔpH = 0,699; B. ΔpH = 0,683
- 4.67. A. pH = 9,04; B. pH = 9,04
- 4.68. A. pH = 12; B. pH = 11,94
- 4.69. A. 13,6 %; B. 14,8 %
- 4.70. A. y(H⁺) = 0,81; I = 0,032 mol/L
B. y(H⁺) = 0,79, I = 0,04 mol/L;
c(KCl) = 0,03 mol/L
- 4.71. K_a = 1,11·10⁻¹⁰ mol/L
- 4.72. A. pH = 5,84; B. pH = 5,28
- 4.73. A: pH = 7,93; B: pH = 3,24;
C: pH = 2,87; D: pH = 2,04
- 4.74. A: pH = 1,53; B: pH = 1,92;
C: pH = 7,46; D: pH = 12,60;
E: pH = 12,82
- 4.75. w(HNO₃) = 62,73 %
- 4.76. w(CaCO₃) = 63,39 %
- 4.77. 0,1217 g/100 mL
- 4.78. w(S) = 12,42 %
- 4.79. w = 30,65 %
- 4.80. A: Првата точка, m ≈ 1 до 2 g
B: pH = 5,99; V(NaOH) = 9,32 mL
- 4.81. c(NaOH) = 0,2247 mol/L
- 4.82. c(NaOH) = 0,1276 mol/L
- 4.83. 4,02 %
- 4.84. A: V(NaOH) = 15 mL; B: pH = 2,87
- 4.85. A: c(HCO₃⁻) = 0,2247 mol/L
B: c(H₃PO₄) = 0,0474 mol/L
C: c(NaOH) = 0,1091 mol/L
D: c(H₃PO₄) = 0,0474 mol/L;
c(H₂PO₄⁻) = 0,0214 mol/L
E: c(Na₂CO₃) = 0,0272 mol/L;
c(NaHCO₃) = 0,0469 mol/L
- 4.86. w(KOH) = 98,01 %
- 4.87. m(NaHCO₃) = 30,89 g
- 4.88. m(H₂SO₄) = 91,1 mg
- 4.89. m(NaOH) = 401,1 g
- 4.90. c(HClO₄) = 0,2970 mol/L;
c(NaOH) = 0,3258 mol/L
- 4.91. 6,7181 g/100 mL
- 4.92. A. 27,5 таблетки, B. 41 таблетка,
C. 55 таблетки
- 4.93. w(протеини) = 2,02 %
- 4.94. w(Li₂CO₃) = 96 %
- 4.95. w[(NH₄)₂SO₄] = 28,21 %;
w(NH₄NO₃) = 41,12 %
- 4.96. w[(NH₄)₂C₂O₄] = 48,08 %
- 4.97. w(Na₂CO₃) = 92,06 %

- 4.98. $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 34,20 \%$;
 $w(\text{NaOH}) = 28,81 \%$
- 4.99. --
- 4.100. $M = 24 \text{ g/mol}$, $M = \text{Mg}$
- 4.101. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0211 \text{ mol}$
- 4.102. $w(\text{P}) = 6,20 \%$
- 4.103. $w(\text{NH}_3) = 2,86 \%$
- 4.104. $w(\text{аспирин}) = 99,58 \%$
- 4.105. $V(\text{KOH}) = 66,37 \text{ mL}$
- 4.106. $\text{p}K_a = 4,67$
- 4.107. $M(\text{H}_2\text{A}) = 313,56 \text{ g/mol}$
- 4.108. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,25 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$
- 4.109. $w(\text{NaOH}) = 40,28 \%$;
 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 40,83 \%$
- 4.110. $w(\text{NH}_3) = 20,11 \%$
- 4.111. $w(\text{NO}_3^-) = 72,91 \%$
- 4.112. $w(\text{S}) = 258,6 \text{ ppm}$
- 4.113. $\text{pH} \approx 4,8$
- 4.114. А: Индикатор кој има
 $\text{p}K_a = \text{pH} \pm 1$;
 В: $\text{pH} = 1,88$
- 4.115. А. $V(\text{NaOH}) = 200,0 \text{ mL}$;
 С. $K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 $K_{a2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
 Д. метил црвено за Е.Т. 1,
 фенолфталеин за Е.Т. 2.

5. КОМПЛЕКСИ И КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

- 5.1. $n(\text{Cu}^{2+}) = 1,93 \cdot 10^{-13} \text{ mol}$
- 5.2. $c(\text{Pt}^{4+}) = 5 \cdot 10^{-28} \text{ mol/L}$
- 5.3. А: $K' = 5,4 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$;
 В: $\text{p}M = 7,13$
- 5.4. $c(\text{Pb}^{2+}) = 4,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
- 5.5. $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$;
 $c(\text{Zn}^{2+}) = 6,51 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$
- 5.6. $c(\text{Fe}^{3+}) = 9,57 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
- 5.7. $\text{pZn}(1) = 3,37$; $\text{pZn}(2) = 15,35$
- 5.8. $K' = 2,22 \cdot 10^8 \text{ mol/L}$;
 $c_0(\text{Mg}^{2+}) = 6,13 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$
- 5.9. А. $V = 50,0 \text{ mL}$;
 В. $c(\text{M}^{n+}) = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 С. $\alpha = 0,0054$
 Д. $K' = 5,4 \cdot 10^9$
 Е. $c(\text{M}^{n+}) = 1,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 Д. $c(\text{M}^{n+}) = 3,71 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$
- 5.10. $c(\text{HY}^{3-}) = 4,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$
- 5.11. $K' = 1,36 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$
- 5.12. $[\text{Cu}^+] = 8 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$;
 $[\text{CuX}_2^-] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$;
 $[\text{CuX}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 5.13. $m(\text{AgBr}) = 41,49 \text{ g}$
- 5.14. Ке се исталожи $\text{Pb}(\text{OH})_2$
- 5.15. $w(\text{CaCO}_3) = 94,71 \%$
- 5.16. $m(\text{Ca}^{2+}) = 104,95 \text{ mg}$;
 $m(\text{Mg}^{2+}) = 223,62 \text{ mg}$
- 5.17. $V(\text{Zn}^{2+}) = 7,94 \text{ mL}$
- 5.18. $w(\text{Ni}) = 26,08 \%$ и $w(\text{Zn}) = 57,86 \%$
- 5.19. $w(\text{Cu}) = 13,59 \%$; $w(\text{Fe}) = 18,49 \%$
- 5.20. А: $c(\text{EDTA}) = 0,0099795 \text{ mol/L}$
 В: $\gamma(\text{CaCO}_3) = 57,886 \text{ ppm}$
 $\gamma(\text{MgCO}_3) = 158,42 \text{ ppm}$
- 5.21. $14,38 \text{ mg/1 mL}$
- 5.22. $8,5575 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 5.23. $w(\text{Mg}) = 9,84 \%$
- 5.24. А: $m(\text{Ca}) = 212,80 \text{ mg}$
- 5.25. $c(\text{CN}^-) = 0,085860 \text{ mol/L}$
- 5.26. $m(\text{проба}) = 2,5000 \text{ g}$;
 $c(\text{EDTA}) = 0,5771 \text{ mol/L}$
- 5.27. $w(\text{Ga}) = 7,84 \%$, $w(\text{In}) = 53,82 \%$ и
 $w(\text{Tl}) = 26,82 \%$
- 5.28. $V(\text{јоргурт}) = 16 \text{ mL}$
- 5.29. $V_0 = 30 \text{ mL}$, $V_1 = 10 \text{ mL}$ и $V_2 = 2 \text{ mL}$
- 5.30. $m(\text{проба}) = 0,7000 \text{ g}$

6. ТАЛОЗИ И ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ

- 6.1. A. $2,41 \cdot 10^{-6}$ g/L;
B. $s = 3,01 \cdot 10^{-18}$ g/L
- 6.2. A. $s = 1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/L
B. $s = 1,47 \cdot 10^{-5}$ mol/L
C. $s = 3,33 \cdot 10^{-8}$ mol/L
- 6.3. A. $s = 1,305 \cdot 10^{-2}$ mol/L
B. $s = 2,225 \cdot 10^{-4}$ mol/L
C. $s = 8,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- 6.4. $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 4,89 \cdot 10^{-9}$ mol/L
- 6.5. $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,046$ mol
- 6.6. $c(\text{Mg}^{2+}) = 6,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- 6.7. A. $K_{\text{sp}} = 2,69 \cdot 10^{-11}$ mol⁴/L⁴
B. pH = 9,65
C. $m(\text{MgF}_2) = 10,93$ mg
- 6.8. A. $c(\text{Ag}^+) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L;
B. $s(\text{PbCl}_2) = 7,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
C. $s[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 5 \cdot 10^{-12}$ mol/L
- 6.9. $m = 16,86$ g
- 6.10. $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 32,90$ g
- 6.11. $c(\text{NH}_3) = 3,79 \cdot 10^{-8}$ mol/L
- 6.12. $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 = 3,011 \cdot 10^{-8}$ mol³/L³, нема да се образува талог
- 6.13. $K_{\text{sp}}(\text{SrF}_2) = 7,85 \cdot 10^{-31}$ mol³/L³;
 $K_{\text{sp}}[\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2] = 4,08 \cdot 10^{-23}$ mol⁵/L⁵
- 6.14. $m(\text{CaCO}_3) = 1,6815 \cdot 10^{-6}$ g
- 6.15. $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 6,0 \cdot 10^{-6}$ mol²/L², ќе се образува талог
- 6.16. $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < 1,045 \cdot 10^{-6}$ mol/L
- 6.17. A. $s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}}$
B. $c(\text{Ag}^+) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/L
C. $m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,9 \cdot 10^{-3}$ g
D. CrO_4^{2-} ќе се намали
E. $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$; F. $K_{\text{sp}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
G. $[\text{Ag}^+]$ во заситен раствор не зависи од V на растворот
- 6.18. $s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 9,64 \cdot 10^{-13}$ mol/L
- 6.19. $s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,81 \cdot 10^{-14}$ mol/L
- 6.20. Ќе се исталожат CuS и CdS
- 6.21. $m(\text{PbS}) = 0,030$ g
- 6.22. $V(\text{KI}) = 32$ mL; pHg = 23,31
- 6.23. A. 44,70 mL; B. 39,35 mL;
C. 14,87 mL
- 6.24. $\gamma(\text{S}) = 17,789$ ppm
- 6.25. $w(\text{F}^-) = 0,14$ %
- 6.26. $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 4,27$ %
- 6.27. $w(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,68$ %
- 6.28. $w(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,3$ %
- 6.29. $c(\text{KCl}) = 0,105$ mol/L
- 6.30. $w(\text{NaCl}) = 2,895$ %
- 6.31. $w(\text{NaCl}) = 45,00$ %
- 6.32. $m(\text{проба}) = 0,2065$ до $0,2551$ g
- 6.33. $c(\text{PO}_4^{3-}) = 6,05 \cdot 10^{-13}$ mol/L
- 6.34. $w(\text{CHI}_3) = 20,60$ %
- 6.35. $w(\text{NaCl}) = 32,13$ %
- 6.36. $w(\text{KCl}) = 95,13$ %
- 6.37. $w(\text{Ag}) = 64,41$ %
- 6.38. $w(\text{I}) = 17,76$ %
- 6.39. A: $c(\text{Ag}^+) = 0,01182$ mol/L
B: $c(\text{Ag}^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L
C: $c(\text{Ag}^+) = 1,67 \cdot 10^{-10}$ mol/L
- 6.40. $c(\text{H}_2\text{S}) = 4,29 \cdot 10^{-4}$ mol/L
- 6.41. $w(\text{NaCl}) = 3,09$ %; $w(\text{NaI}) = 5,63$ %
- 6.42. $w(\text{NaCl}) = 4,41$ %
- 6.43. $V(\text{уринa}) = 114,2$ mL
- 6.44. $m(\text{ајран}) = 1,7532$ g

7. ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ И ТИТРАЦИИ

- 7.1. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$;
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- 7.2. $2\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{ClO}_3^- \rightleftharpoons 5\text{ClO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
 $E = +0,32 \text{ V}$
- 7.3. $E = +0,356 \text{ V}$
- 7.4. A. $E^\circ = +0,432 \text{ V}$, $K = 4 \cdot 10^{14}$
 B. $E^\circ = -0,112 \text{ V}$, $K = 1 \cdot 10^{-19}$
 C. $E^\circ = -0,45 \text{ V}$, $K = 10^{-15}$
 D. $E^\circ = +3,720 \text{ V}$, $K = 6 \cdot 10^{125}$
 E. $E^\circ = -0,703 \text{ V}$, $K = 1 \cdot 10^{-12}$
- 7.5. A. $E = -0,051 \text{ V}$, $K = 7,04 \cdot 10^{-4}$
 B. $E = +0,209 \text{ V}$, $K = 2,98$
 C. $E = +0,028 \text{ V}$, $K = 1$
- 7.6. A. $E = +1,65 \text{ V}$, галванска
 B. $E = -0,77 \text{ V}$, електролитичка
 C. $E = +1,094 \text{ V}$, галванска
- 7.7. A.
 $E = \left(+0,000 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)}}{[\text{H}^+]} \right) -$
 $\left(+0,799 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right)$
 B. $[\text{Ag}^+] = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$
 C. $E = +0,055 \text{ V}$, галванска
 D. $E^\circ = -0,153 \text{ V}$
- 7.8. A. $E = +0,572 \text{ V}$; B. $E = +0,568 \text{ V}$
- 7.9. $E = +0,580 \text{ V}$
- 7.10. $K = 1,0 \cdot 10^{-9}$
- 7.11. $E = +0,101 \text{ V}$
- 7.12. $E = -0,481 \text{ V}$
- 7.13. $E = +0,756 \text{ V}$
- 7.14. $E = +0,176 \text{ V}$
- 7.15. $K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- 7.16. A. $E = +0,6318 \text{ V}$
 B. $E = +0,3304 \text{ V}$
- 7.17. A. Sn е катода, на неа настанува редукција
 B. од анода кон катода
 C. $E(\text{X}^{3+}|\text{X}) = -0,74 \text{ V}$
 D. X = Cr
 E. $3\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cr} \rightleftharpoons 3\text{Sn} + 2\text{Cr}^{3+}$
 F. $E = +0,61 \text{ V}$
- 7.18. $E = -0,425 \text{ V}$
- 7.19. B. $[\text{Cl}^-] = 0,143 \text{ mol/L}$
- 7.20. $K_b = 9,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
- 7.21. $K_{\text{sp}} = 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
- 7.22. $[\text{Hg}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-32} \text{ mol/L}$, $K = 7 \cdot 10^{29}$
- 7.23. $E^\circ = -0,217 \text{ V}$
- 7.24. $E = -0,079 \text{ V}$
- 7.25. M = Mg
- 7.26. A. $E_1 = +0,179 \text{ V}$, галванска;
 $E_2 = -1,405 \text{ V}$, електролитичка
 B. $\text{Au}^{3+} + 3\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s}) + 3\text{Cu}^{2+}$;
 $\text{VO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Cd}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 7.27. $K = 5,7 \cdot 10^{14}$
- 7.28. A. $E = +0,762 \text{ V}$, B. $E = +0,891 \text{ V}$
- 7.29. A. $5\text{Ti}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Ti}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 B. 1) $E = -0,935 \text{ V}$; 2) $E = +1,108 \text{ V}$; 3) $E = +1,506 \text{ V}$
- 7.30. $M(\text{X}) = 26 \text{ g/mol}$
- 7.31. $w(\text{Fe}) = 10,11 \%$
- 7.32. $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,06 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,016 \text{ mol/L}$
- 7.33. $w(\text{H}_2\text{S}) = 19,50 \text{ ppm}$
- 7.34. $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,06641 \text{ mol/L}$
- 7.35. $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 98,42 \%$
- 7.36. $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 $w(\text{Fe}) = 4,65 \%$
- 7.37. $\gamma(\text{Fe}) = 1724 \text{ mg/L} = 1724 \text{ ppm}$
- 7.38. $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 47,59 \%$
- 7.39. $\gamma(\text{SO}_2) = 256,3 \text{ mg/L}$
- 7.40. $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- 7.41. $w(\text{Ca}) = 20,6 \%$
- 7.42. $m(\text{F}_2\text{O}_3) = 1,31 \text{ g}$
- 7.43. $w(\text{ZnO}) = 12,5 \%$
- 7.44. $w(\text{Cu}) = 63,54 \%$
- 7.45. $\gamma(\text{CO}) = 0,172 \text{ ppm}$
- 7.46. $m(\text{таблета}) = 5,447 \text{ g}$
- 7.47. $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6,48 \%$
- 7.48. A. $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,81 \text{ mol/L}$
 B. $V(\text{O}_2) = 24,35 \text{ cm}^3$
- 7.49. $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 96,12 \%$
- 7.50. $w(\text{Fe}) = 93,5 \%$
- 7.51. $x = 6$

- 7.52. A. $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$, $\text{I}_2 + \text{I}^-$ (вишок) $\rightleftharpoons \text{I}_3^-$
 B. $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$
 C. $w(\text{KIO}_3) = 82,87\%$
- 7.53. A. $n(\text{I}_3^-) = 0,01146 \text{ mol}$
 B. $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,6086 \text{ mol/L}$
 C. $w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 71,59\%$
- 7.54. $w(\text{NaNO}_2) = 52,42\%$
- 7.55. $w(\text{KClO}_4) = 92,92\%$

8. ЕЛЕКТРОАНАЛИТИЧКИ МЕТОДИ

- 8.1. A. $+0,2680 \text{ V}$; B. $+0,3272 \text{ V}$;
 C. $+0,3864 \text{ V}$
- 8.2. A. $+0,174 \text{ V}$; B. $+0,174 \text{ V}$;
 C. $+0,174 \text{ V}$
- 8.3. $p\text{CrO}_4 = 6,08$;
 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 8,32 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
- 8.4. $\text{pH}_2 = 3,82$
- 8.5. $\Delta\text{pH} = -1$, $\Delta E = -0,0592 \text{ V}$;
 за $\Delta\text{pH} = +1$, $\Delta E = +0,0592 \text{ V}$
- 8.6. A. $+0,199 \text{ V}$; B. $+0,172 \text{ V}$;
 C. $+0,171 \text{ V}$
- 8.7. $k = 0,041$
- 8.8. $k = 0,015$
- 8.9. $0,359 \text{ mol/L}$
- 8.10. $c(\text{Ca}^{2+}) = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 8.11. $\gamma(\text{S}^{2-}) = 7,93 \text{ ppm}$
- 8.12. $\gamma(\text{Pb}^{2+}) = 6,37 \text{ ppm}$
- 8.13. $\gamma(\text{F}^-) = 1450 \text{ ppm}$
- 8.14. $+0,0296 \text{ V}$
- 8.15. B. $m(\text{Cl}) = 8,46 \text{ mg}$;
 $m(\text{I}) = 24,30 \text{ mg}$;
 C. $w(\text{Cl}) = 35,9\%$; $w(\text{I}) = 64,1\%$
- 8.16. $\gamma(\text{Fe}) = 114 \text{ ppm}$
- 8.17. Алкохолен оцет: $8,43 \text{ g/100 mL}$;
 јаболков оцет: $6,06 \text{ g/100 mL}$
- 8.18. A. $+0,235 \text{ V}$; B. $9,25 \cdot 10^{-23} \text{ mol/L}$
- 8.19. A. не; B. да; C. не
- 8.20. A. $-0,734 \text{ V}$; B. $-0,764 \text{ V}$
- 8.21. A. $-1,39 \text{ V}$; B. $-3,15 \text{ V}$; C. $-5,39 \text{ V}$;
 D. $-5,48 \text{ V}$
- 8.22. Zn(II)
- 8.23. $112,63 \text{ g/mol}$
- 8.24. A. $w(\text{Ag}) = 5,0\%$; B. 124 s
- 8.25. $18 \text{ min } 38 \text{ s}$
- 8.26. $w(\text{Cu}) = 60,0\%$; $w(\text{Pb}) = 5,37\%$
- 8.27. $25,4\%$
- 8.28. 1313 s
- 8.29. $0,992\%$
- 8.30. $w(\text{Cu}) = 6,00\%$; $w(\text{Zn}) = 2,58\%$;
 $w(\text{Ni}) = 1,86\%$
- 8.31. $w(\text{S}) = 46,0 \text{ mg/kg}$
- 8.32. $w(\text{CCl}_4) = 5,15\%$;
 $w(\text{CHCl}_3) = 3,01\%$
- 8.33. $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; $25,1 \text{ ppm}$
- 8.34. $6,56\%$
- 8.35. $2,0 \text{ ppm}$
- 8.36. $18,97 \text{ mg}$
- 8.37. $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11,76 \text{ mg}$;
 $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 21,89 \text{ mg}$

9. ОПТИЧКИ МЕТОДИ

- 9.2. $\varepsilon = 1894 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 9.3. $0,3959\%$; $0,3962\%$; $0,4006\%$;
 средна вредност = $0,398\%$
- 9.4. $c(\text{I}_2) = 4,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{I}^-) = 9,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
- 9.5. A. $c_1 = 6,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $\gamma_1 = 20,2 \text{ mg/L}$
 B. $c_0 = 6,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $\gamma_0 = 202 \text{ mg/L}$, C. $m = 1,01 \text{ mg}$
- 9.6. $m = 250 \text{ mg}$
- 9.7. $w(\text{анилин}) = 94,3\%$
- 9.8. A. $0,275 \text{ g}$; B. $1,45 \text{ mmol/L}$
- 9.9. $c(\text{Fe}^{3+}) = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 9.10. A. $a = 0,21 \text{ ppm}^{-1}$;
 $\varepsilon = 3,16 \cdot 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 B. $m(\text{X}) = 0,0285 \text{ mg}$
 C. $\gamma(\text{X}) = 1,14 \text{ ppm}$;
 $c(\text{X}) = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

- 9.11. $w(\text{Cu}) = 0,250 \%$
- 9.12. $\gamma(\text{никотин}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mg/L} = 0,10 \text{ } \mu\text{g/L}$
- 9.13. /
- 9.14. $\gamma(\text{Cl}_2) = 1,20 \text{ ppm}$
- 9.15. А. $\gamma(\text{PO}_4) = 14,0 \text{ ppm}$
В. $V(\text{кока-кола}) = 0,26 \text{ mL}$
- 9.16. $\gamma(\text{SO}_4) = 31,0 \text{ ppm}$
- 9.17. $\gamma(\text{фибриноген}) = 1,20 \text{ g/L}$
- 9.18. 10,5 %; 14,0 %; 18,0 %
- 9.19. 0,22 ppm
- 9.20. $m(\text{примерок}) = 1,15 \text{ g}$
- 9.21. $\gamma_x = 40 \text{ } \mu\text{g/L}$, $\gamma_{\text{max}}(\text{As}) = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$
- 9.22. $\gamma(\text{Fe}) = 80,0 \text{ ppm}$
- 9.23. $A = 0,867$
- 9.24. $\gamma_x = 0,42 \text{ ppm}$
- 9.25. $w(\text{Co}) = 0,025 \%$
- 9.26. $m(\text{Cr}) = 0,2893 \text{ mg}$;
 $\gamma(\text{Cr}) = 28,93 \text{ ppm}$
- 9.27. $\gamma(\text{Se}) = 5,38 \text{ } \mu\text{g/mL}$;
 $w(\text{Se}) = 0,054 \%$
- 9.28. $w(\text{Ni}) = 1,00 \%$, $w(\text{Zn}) = 0,56 \%$
- 9.29. $w(\text{Co}) = 0,40 \%$, $w(\text{Ni}) = 0,51 \%$
- 9.30. А. $c(\text{Fe}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{Cu}) = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
В. $w(\text{Fe}) = 1,26 \%$, $w(\text{Cu}) = 5,00 \%$
- 9.31. А. $\gamma_A = 0,8 \text{ } \mu\text{g/mL}$, $\gamma_D = 0,4 \text{ } \mu\text{g/mL}$;
 $\gamma_E = 2,0 \text{ } \mu\text{g/mL}$
В. $m_A = 4 \text{ mg}$, $m_D = 2 \text{ mg}$, $m_E = 10 \text{ mg}$
- 9.32. $\gamma(\text{Ti}) = 4,0 \text{ ppm}$, $\gamma(\text{V}) = 6,0 \text{ ppm}$
- 9.33. $m(\text{кофеин}) = 50 \text{ mg}$;
 $m(\text{фенацетин}) = 200 \text{ mg}$
- 9.34. $c(\text{Pd}) = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$;
 $m(\text{Pd}) = 0,50 \text{ ng}$
- 9.35. $K_a = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- 9.36. $w(o\text{-нитроанилин}) = 27,3 \%$;
 $w(p\text{-нитроанилин}) = 63,3 \%$
- 9.37. $w(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 93,93 \%$
- 9.38. $w(\text{L-канаванинокилибарна киселина}) = 90,6 \%$
- 9.39. $\gamma(\text{Li}) = 8,22 \text{ ppm}$
- 9.40. $c(\text{A}) = 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{B}) = 9,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 9.41. $c(\text{ТВ}) = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{STВ}) = 2,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{MTВ}) = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- 9.42. $c(p\text{-ксилен}) = 0,068 \text{ mol/L}$;
 $c(m\text{-ксилен}) = 0,082 \text{ mol/L}$;
 $c(o\text{-ксилен}) = 0,058 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{етилбензен}) = 0,066 \text{ mol/L}$
- 9.43. Најпогодни бранови должини 1 и 4, помалку погодна 3; непогодна 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw Hill: Boston, 2000. (Превод на македонски јазик, Просветно дело, Скопје, 2009).
2. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Rouch, *Analytical Chemistry an Introduction*, 7th edition, South Melbourne, Victoria: Brooks/Cole, 2000. (Превод на македонски јазик, Просветно дело, Скопје, 2009).
3. Симка Петровска-Јовановиќ, *Аналиитичка хемија – теоретски основи*, Tempus programme of the European Union, Skopje, 2009.
4. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 7th Edition, W. H. Freeman and Company, 2007.
5. L.G. Hargis, *Analytical Chemistry, Principles and Techniques*, Prentice Hall, Inc., USA, 1988.
6. G. D. Christian, P. K. Dasgupta, K. A. Schug, *Analytical Chemistry*, 7th Edition, Wiley, 2014.
7. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. ("Gold Book"), A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
8. CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 99th Edition, J. Rumble; D. R. Lide; T. J. Bruno, Boca Raton, CRC, 2018.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин без претходна писмена согласност на авторите.

Е-издание: http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41