

GRAWIMETRIA

Analiza wagowa polega na wytrącaniu trudnorozpuszczalnych osadów wysokiej czystości i o ściśle określonym składzie stechiometrycznym. Jest to najdokładniejsza metoda analizy chemicznej, gdyż opiera się na pomiarach masy otrzymanych osadów z dokładnością rzędu 0,1%. Dlatego metody wagowe służą m.in. do przygotowywania wzorców o ściśle określonym składzie niezbędnych w analizie instrumentalnej i są podstawowe w analizach kontrolnych.

Iloczynem rozpuszczalności nazywamy stałą równowagi chemicznej K_s , która opisuje równowagę w roztworze pomiędzy osadem trudnorozpuszczalnej soli, a stężeniem jej jonów w roztworze w określonej, stałej temperaturze.

$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$



$[A^{m+}]$ i $[B^{n-}]$ – stężenia w roztworze kationu i anionu trudnorozpuszczalnej soli

$A_n B_m$ – sól trudnorozpuszczalna

Jeśli uwzględnimy rzeczywiste aktywności jonów soli, to otrzymamy **termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności** K_s^T :

$$K_s^T = a_A^n \cdot a_B^m = [A^{n+}]^n [B^{n-}]^m \cdot f_A^n \cdot f_B^m$$

Dla soli trudnorozpuszczalnych, w roztworze nasyconym znajduje się tak mała ilość jonów, że ich aktywności (a) można uważać za równe stężeniom $[c]$, ponieważ dla roztworów rozcieńczonych, dla których siła jonowa zbliża się do zera, współczynniki aktywności są bardzo bliskie jedności.

Stąd:

$$K_s^T = [A^{n+}]^n [B^{n-}]^m$$

Rozpuszczalność czystej substancji przy obliczeniach związanych z iloczynem rozpuszczalności jest podawana w molach na litr roztworu.

W przypadku trudnorozpuszczalnych substancji rozpatrujemy trzy ogólne przypadki:

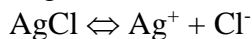
- A) gdy czysta sól znajduje się w roztworze wodnym to względem tej soli:
 - a) roztwór może być nienasycony
 - b) roztwór może być nasycony
- B) gdy w roztworze znajduje się wspólny jon.

OBLICZANIE ROZPUSZCZALNOŚCI ZWIĄZKU

Przykład 1:

Obliczyć rozpuszczalność AgCl w wodzie. Iloczyn rozpuszczalności $K_{s(\text{AgCl})} = 1 \cdot 10^{-10}$
Chlorek srebra w roztworze wodnym dysocjuje na jeden jon Ag^+ i jeden jon Cl^- .
Oznaczając stężenie soli w roztworze nasyconym przez x (mol/l) otrzymujemy:

$$[\text{Ag}^+] = x \text{ i } [\text{Cl}^-] = x$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_s = x \cdot x$$

$$K_s = x^2; \quad x = \sqrt{K_s} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Rozpuszczalność soli AgCl w roztworze wodnym wynosi $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

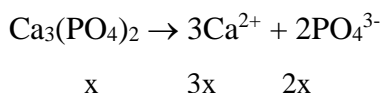
Przykład 2:

Wartość iloczynu rozpuszczalności $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wynosi $1,2 \cdot 10^{-14}$ (w temp. 20°C).

Obliczyć rozpuszczalność tej substancji w g/l oraz stężenie każdego z jonów w g/l w roztworze nasyconym.

Fosforan wapnia dysocjuje w/g równania:

Dla stężenia soli w roztworze nasyconym równym x (mol/l):



Z każdego mola $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ powstają w dysocjacji 3 mole Ca^{2+} i 2 mole PO_4^{3-} .

Rozpuszczalność $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = x$; $[\text{Ca}^{2+}] = 3x$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2x$

Podstawiając te wartości do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności, otrzymuje się:

$$K_{s\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108 x^5$$

Stąd:

$$x = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{108}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Rozpuszczalność związku w danej temperaturze określa jego stężenie w roztworze nasyconym. Zatem rozpuszczalność $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wynosi:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

oraz stężenie jego jonów:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4} = 19,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4} = 12,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

W przeliczeniu na gramy otrzymuje się następujące wartości stężeń w roztworze nasyconym fosforanu wapniowego.

$$M \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 310 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot 310 = 0,2 \text{ g/l}$$

$$M \text{ Ca} = 40 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ca}^{2+} = 19,2 \cdot 10^{-4} \cdot 40 = 0,077 \text{ g/l}$$

$$M \text{ PO}_4 = 95 \text{ g/mol}$$

$$\text{PO}_4^{3-} = 12,8 \cdot 10^{-4} \cdot 95 = 0,122 \text{ g/l}$$

Przykład 3:

Oblicz iloczyn rozpuszczalności $K_{s\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$, jeżeli rozpuszczalność wynosi 3,5% (m/v).

$$K_{s\text{Ba(OH)}_2} = [\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Żeby wyliczyć K_s musimy rozpuszczalność (x) wyrazić w mol/l.
Oblicz masę molową $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

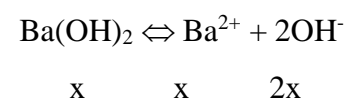
$$M_{\text{Ba(OH)}_2} = 137 + 2 \cdot 17 + 8 \cdot 18 = 315 \text{ g/mol}$$

Roztwór 3,5% tzn.

$$\begin{array}{rcl} 3,5 \text{ g Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} & \text{—} & 100 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} \\ x & \text{—} & 1000 \text{ cm}^3 \text{ roztworu} \\ x = 35 \text{ g} \end{array}$$

$$\text{Ilość moli w litrze } n = \frac{m}{M} = \frac{35}{315} = 0,11 \text{ mol/l}$$

m – masa wyrażona w g
 M – masa molowa g/mol



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

$$K_s = 0,11 \cdot (2 \cdot 0,11)^2 = 5,3 \cdot 10^{-3}$$

WPLYW WSPÓLNEGO JONU

Przykład 1.:

Oblicz rozpuszczalność w mol/l i w % (m/v) $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ w 1 mol/l NaOH, $K_s = 5,3 \cdot 10^{-3}$.

Dodany został wspólny jon OH^- , którego stężenie jest znane i znaczne. Stężenie pierwotne tych jonów jest znikomo małe i dlatego w obliczeniach można je pominąć. Stężenie jonów OH^- jest równe stężeniu wspólnego jonu.

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Stąd rozpuszczalność substancji x równa się stężeniu jonów $[\text{Ba}^{2+}]$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{5,3 \cdot 10^{-3}}{[1]^2} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Stężenie $[\text{Ba}^{2+}]$ i $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jest takie samo i równe $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

$$M \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \text{ — } 315 \text{ g/mol}$$

Zatem rozpuszczalność w g/l wynosi

$$5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 315 \text{ g/mol} = 1,67 \text{ g/l}$$

$$1,67 \text{ g} - 1000 \text{ cm}^3$$

$$x \text{ g} - 100 \text{ cm}^3$$

$$x = 0,167 \text{ g}$$

rozpuszczalność w % (m/v) wynosi 0,167%.

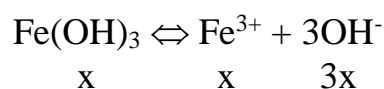
Przykład 2.:

Obliczyć rozpuszczalność $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- w czystej wodzie $\text{pH}=7$
- w roztworze o $\text{pH}=2,8$
- przy $\text{pH}=10$

$$K_s \text{Fe}(\text{OH})_3 = 5 \cdot 10^{-38}; M \text{Fe} = 56 \text{ g/mol}, M \text{Fe}(\text{OH})_3 = 107 \text{ g/mol}$$

a) stężenie jonów hydroksylowych pochodzących z dysocjacji $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wynosi:



$$K_s = x(3x)^3 = 27x^4;$$

$$x = \sqrt[4]{K_s/27} = 2 \cdot 10^{-10}$$

$[\text{OH}^-] = 3x = 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ czyli jest 167 razy mniejsze niż $[\text{OH}^-]$ pochodzące z autodysocjacji wody ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) i może być pominięte.

W czystej wodzie o $\text{pH} = 7$ stężenie jonów OH^- jest ściśle określone, więc trzeba obliczać jak dla wspólnego jonu OH^- .

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 7 = 7$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Zatem po podstawieniu tej wartości do wzoru:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

rozpuszczalność wynosi:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{(1 \cdot 10^{-7})^3} = 5 \cdot 10^{-17} \text{ mol/l}$$

a) pH=2,8

Podana wartość pH warunkuje równocześnie wartość pOH (działanie buforujące).
Zatem obliczenia prowadzimy dalej, tak jak dla wspólnego jonu $[\text{OH}^-]$.

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,8 = 11,2$$

Stężenie $[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$

Przy narzuconym stężeniu $[\text{OH}^-]$ obliczamy stężenie $[\text{Fe}^{3+}]$:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

Stąd:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{5 \cdot 10^{-38}}{(6,3 \cdot 10^{-12})^3} = \frac{5 \cdot 10^{-38}}{2,5 \cdot 10^{-34}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Stężenie $[\text{Fe}^{3+}]$ jest ciągle nieduże, ale o wiele rzędów wielkości większe niż w roztworze o pH=7.

b) pH=10

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10 = 4$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

Stąd:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{5 \cdot 10^{-38}}{(1 \cdot 10^{-4})^3} = \frac{5 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-12}} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ mol/l}$$

Jest to ilość niemierzalna, która oznacza, że jeden jon $[\text{Fe}^{3+}]$ znajduje się w 1000 l roztworu (bo liczba Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$).

Przykład 3:

Oblicz rozpuszczalność MgNH_4PO_4 w mol/l; g/l; mg/l

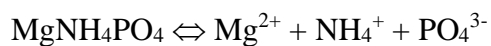
Iloczyn rozpuszczalności $K_s = 2,5 \cdot 10^{-13}$

a) w czystej wodzie

b) w obecności 1% (m/v) NH_4Cl

c) w buforze amonowym zawierającym 1% (m/v) NH_4Cl i 0,05% (m/v) MgCl_2

a) Jeżeli rozpuszczalność osadu oznaczmy x w (mol/l) to:



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = x \cdot x \cdot x = x^3$$

$$x = \sqrt[3]{K_s} = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$M \text{ Mg NH}_4\text{PO}_4 = 137,3 \text{ g/mol}$$

Zatem rozpuszczalność osadu w g/l wynosi:

$$6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 137,3 = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

Rozpuszczalność w mg/l

$$8,65 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 = 8,65 \text{ mg/l}$$

b) W pierwszej kolejności należy obliczyć stężenie molowe wspólnego jonu, którym jest jon $[\text{NH}_4^+]$.

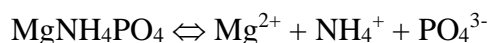
Roztwór 1% (m/v) zawiera 1 g substancji w 100 ml roztworu. Ponieważ gęstość ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$), czyli 10 g NH_4Cl znajduje się w 1 litrze roztworu.

$$M \text{ NH}_4\text{Cl} = 53,5 \text{ g/mol}$$

Ilość moli n :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10}{53,5} = 0,18 \text{ mola}$$

Zatem stężenie NH_4Cl wynosi 0,18 mol/l i takie samo będzie stężenie $[\text{NH}_4^+]$.



Stężenie $[\text{NH}_4^+]$ jest dane i wynosi 0,18 mol/l, natomiast stężenia jonów $[\text{Mg}^{2+}]$ i $[\text{PO}_4^{3-}]$ w roztworze nasyconym są takie same i równe x .

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$$

$$K_s = x \cdot 0,18 \cdot x$$

$$x^2 = \frac{K_s}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{0,18} = 1,39 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Stężenie jonów $[\text{Mg}^{2+}]$ i $[\text{PO}_4^{3-}]$ wynosi x w mol/l to

$$x = \sqrt{1,39 \cdot 10^{-12}} = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Rozpuszczalność osadu w g/l wynosi:

$$1,18 \cdot 10^{-6} \cdot 137,3 = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

Rozpuszczalność osadu w mg/l wynosi:

$$1,62 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 = 0,162 \text{ mg/l}$$

Nastąpił widoczny spadek rozpuszczalności na skutek obecności wspólnego jonu NH_4^+ .

- c) Wprowadzamy do roztworu dwa wspólne jony $[\text{NH}_4^+]$ i $[\text{Mg}^{2+}]$.
Stężenia roztworów przeliczamy na stężenie molowe (mol/l).
Stężenie MgCl_2 wynosi 0,05% (m/v), tzn.

$$c_{\text{MgCl}_2} = \frac{0,05 \cdot 10 \cdot 1}{95,3} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$0,05 \text{ g} \text{ — } 100 \text{ cm}^3$$

czyli

$$0,5 \text{ g} \text{ — } 1000 \text{ cm}^3$$

$$M \text{ MgCl}_2 - 95,3$$

$$c = \frac{0,5}{95,3} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Stężenie $[\text{Mg}^{2+}]$ będzie też równe $5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Stężenie $[\text{NH}_4^+]$ 1% (m/v) roztworu obliczono w pkt.b i wynosi 0,18 mol/l.

Obliczamy rozpuszczalność po podstawieniu wyliczonych wartości wspólnych jonów do wzoru na iloczyn rozpuszczalności.

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$K_s = (5,25 \cdot 10^{-3}) \cdot (0,18) \cdot x$$

$$x = \frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{(5,25 \cdot 10^{-3})(0,18)} = 2,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Rozpuszczalność osadu w g/l wynosi:

$$M \text{ MgNH}_4\text{PO}_4 - 137,3 \text{ g/mol}$$

$$2,65 \cdot 10^{-10} \cdot 137,3 = 3,63 \cdot 10^{-8} \text{ g/l}$$

Rozpuszczalność osadu w mg/l wynosi:

$$3,63 \cdot 10^{-8} \cdot 10^3 = 3,63 \cdot 10^{-5} \text{ mg/l}$$

Widoczny jest bardzo duży spadek rozpuszczalności, jeśli jest nadmiar choćby niewielki wspólnych jonów.

Przykład 4.:

Oblicz zawartość żelaza w mg w 250 cm³ nasyconego roztworu Fe(OH)₃ przy pH = 3,7.

$$K_s = 4 \cdot 10^{-36}$$

Jeżeli znamy wartość pH, to równocześnie wiemy ile w roztworze znajduje się jonów [OH⁻].

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

$$\text{pOH} = 14 - 3,7 = 10,3$$

Zatem:

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{4 \cdot 10^{-36}}{(5 \cdot 10^{-11})^3} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Straty osadu w mg

$$\frac{250}{1000} \cdot 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 56 = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 0,45 \text{ mg}$$

Przykład 5.:

Oblicz stężenie jonów srebrowych w roztworze 0,03 % (m/m) jodku potasu, pozostającym w równowadze z osadem AgI.

M : I – 127 g/mol ; K – 39 g/mol; Ag – 108 g/mol.

Roztwór 0,03% (m/m) o gęstości $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ zawiera 0,03 g KI w 100 cm³, czyli 0,3 g KI w 1000 cm³.

M KI – 166. Ilość moli

$$n_{\text{KI}} = \frac{m}{M} = \frac{0,3}{166} = 1,81 \cdot 10^{-3}$$

Zatem $1,81 \cdot 10^{-3}$ mola KI znajduje się w 1 l.

Stężenie jonu [I⁻] wynosi również $1,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, gdyż jest to sól całkowicie zdysocjowana.

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-13}}{1,81 \cdot 10^{-3}} = 8,84 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Stężenie [Ag⁺] w g/l wynosi:

$$8,84 \cdot 10^{-11} \cdot 108 = 9,55 \cdot 10^{-9} \text{ g/l jonów [Ag}^+]$$

Rozpuszczalność osadu AgI w 0,03% (m/m) roztworze KI (wspólny jon) wynosi $8,84 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$ jest znacznie mniejsza niż rozpuszczalności AgI w czystej wodzie:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = x^2$$

$$x = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-16}} = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

UBYTKI OSADU PRZY PRZEMYWANIU

Przemywanie osadu (w celu oczyszczenia go od zanieczyszczeń) musi powodować straty osadu powstałe wskutek jego rozpuszczenia w roztworze.

Przykład 1.:

Obliczyć straty w mg i w % przy przemywaniu osadu 0,15 g BaSO₄ 300 cm³ wody.

$$K_s = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$M_m \text{ BaSO}_4 = 233 \text{ g/mol}$$

x – rozpuszczalność w mol/l



$$\begin{array}{ccc} x & & x & & x \end{array}$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{K_s} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Rozpuszczalność w g/l wynosi:

$$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 233 \text{ g/mol} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

Rozpuszczalność w mg/l wynosi:

$$2,33 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 = 2,33 \text{ mg/l}$$

Stąd obliczono straty w 300 cm³:

$$2,33 \text{ mg} \text{ — } 1000 \text{ cm}^3$$

$$x \text{ — } 300 \text{ cm}^3$$

$$x = 0,7 \text{ mg BaSO}_4$$

Początkowa masa osadu wynosi 0,15 g (150 mg), to % ubytek wynosi:

$$\frac{0,7}{150} \cdot 100\% \cong 0,47\%$$

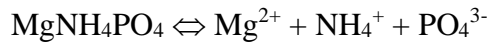
Przy przemywaniu 0,15 g BaSO₄ 300 cm³ H₂O ubyło 0,7 mg BaSO₄, co stanowi 0,47% osadu.

Przykład 2.:

Obliczyć % ubytek osadu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o masie 92 mg po przemyciu $300 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

$$K_s = 3,5 \cdot 10^{-13}$$

$$M \text{ Mg} - 24,3 \text{ g/mol}$$



$$x \quad x \quad x \quad x$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = 3,5 \cdot 10^{-13}$$

$$K_s = x^3$$

$$x = \sqrt[3]{K_s} = 7,0473 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$7,0473 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \text{ --- } 1000 \text{ cm}^3$$

$$x \text{ --- } 300 \text{ cm}^3$$

$$x = 2,114 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$M \text{ MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 245,3 \text{ g/mol}$$

$$2,114 \cdot 10^{-5} \cdot 245,3 = 0,00519 \text{ g}$$

Ubyło 5,19 mg czyli 5,64%.

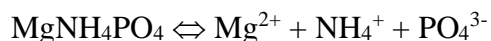
Przykład 3.:

Po wytrąceniu 0,125 g MgNH_4PO_4 osad przemyto $400 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Obliczyć w mg i w % stratę osadu jeżeli $K_{s\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 3,5 \cdot 10^{-13}$.

$$M: \text{P} - 31 \text{ g/mol}; \text{Mg} - 24,3 \text{ g/mol}$$

x – rozpuszczalność w mol/l



$$x \quad x \quad x \quad x$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$$

$$K_s = x^3$$

$$x = \sqrt[3]{K_s} = \sqrt[3]{3,5 \cdot 10^{-13}} = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$M \text{ MgNH}_4\text{PO}_4 = 137,3$$

Straty osadu w mg wynoszą:

$$7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 0,41 \cdot 137,3 \text{ g/mol} = 3,87 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 3,87 \text{ mg}$$

Straty w %

$$\frac{3,87 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,125 \text{ g}} \cdot 100\% = 3,1\%$$

Przykład 4.:

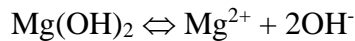
Ile mg jonów Mg^{2+} znajduje się nad osadem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w 300 cm^3 roztworu o $\text{pH}=11,5$.
 $M \text{ Mg}=24,3 \text{ g/mol}$

$$K_{s\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH}=11,5$$

$$\text{pOH}=14 - 11,5 = 2,5$$

$$[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-12}}{(3,16 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$x = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Straty w mg osadu wynoszą:

$$5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot 0,3 \text{ l} \cdot 24,3 \text{ g/mol} = 3,64 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$$

Przykład 5.:

Obliczyć %-wy ubytek $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przy przemywaniu $0,12 \text{ g}$ osadu 300 cm^3 $0,05\%$ (m/v) roztworu NH_4Cl .

$$K_s = 1 \cdot 10^{-12}$$

Obliczamy stężenie $[\text{NH}_4^+]$

$M \text{ NH}_4\text{Cl} - 53,5 \text{ g/mol}$

$0,05 \text{ g} \text{ — } 100 \text{ cm}^3$

$0,5 \text{ g} \text{ — } 1000 \text{ cm}^3$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{53,5} = 9,34 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

Obliczone stężenie $[\text{NH}_4^+]$ wynosi $9,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Wartość tę podstawiam do iloczynu rozpuszczalności

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$$

$$K_s = [\text{NH}_4^+] \cdot x^2$$

$$K_s = 1 \cdot 10^{-12}$$

Zatem:

$$x^2 = \frac{K_s}{[\text{NH}_4]} = \frac{1 \cdot 10^{-12}}{9,43 \cdot 10^{-3}}$$

$$x = \sqrt{\frac{10^{-12}}{9,43 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{1,06 \cdot 10^{-10}} = 1,03 \cdot 10^{-5}$$

$$M \text{ MgNH}_4\text{PO}_4 = 137,3 + 6 \cdot 18 = 245,3 \text{ g/mol}$$

Straty osadu w 300 cm³ cieczy przemywającej wynoszą:

$$0,3 \cdot 1,03 \cdot 10^{-5} \cdot 245,3 = 7,58 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0,76 \text{ mg}$$

$$\% \text{ strat} = \frac{7,58 \cdot 10^{-4}}{0,12} \cdot 100\% = 0,63\%$$

Przykład 6.:

Oblicz straty MgNH₄PO₄ przy końcowym przemywaniu osadu 80 mililitrami wody destylowanej.

W tym rozdziale, w przykładzie nr 3.3. obliczono rozpuszczalność MgNH₄PO₄ w wodzie i wynosi ona 8,65 mg/l. Wobec tego strata przy przemywaniu wynosi 0,08 (l) · 8,65(mg/l) = 0,69 miligrama.

WYTRĄCANIE OSADÓW

Iloczyn rozpuszczalności pozwala na wykonanie obliczeń stwierdzających, czy osad soli trudno rozpuszczalnej wytrąci się po zmieszaniu odpowiednich roztworów soli dobrze rozpuszczalnych w wodzie.

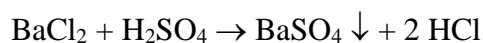
Jeżeli w roztworze iloczyn stężeń tych jonów ma wartość mniejszą od iloczynu rozpuszczalności roztwór jest nienasycony, wtedy osad nie wytrąci się.

Jeżeli iloczyn stężeń jonów jest równy lub większy od iloczynu rozpuszczalności (wartość iloczynu rozpuszczalności zostanie przekroczona), osad wytrąci się.

Przykład 1.:

Ile cm³ 9% (m/m) BaCl₂ (ρ=1,08) potrzeba do całkowitego wytrącania jonów SO₄²⁻ z 80 g 0,7% (m/m) H₂SO₄ (ρ=1).

M: S –32; Ba – 137; Cl – 35,5



$$M \text{ H}_2\text{SO}_4 - 98$$

$$M \text{ BaCl}_2 - 208$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\% (m/m) \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{0,7 \cdot 10 \cdot 1}{98} = 0,07143 \text{ mol/l}$$

$$c_{\text{BaCl}_2} = \frac{\% (m/m) \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{9\% \cdot 10 \cdot 1,08}{208} = 0,4673 \text{ mol/l}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{\rho} = \frac{80}{1} = 80 \text{ ml}$$

Z reakcji wynika:

n – ilość moli substancji

$$n_{\text{BaCl}_2} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$V_{\text{BaCl}_2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{c_{\text{BaCl}_2}}$$

$$V_{\text{BaCl}_2} = \frac{0,07143 \text{ mol/l} \cdot 0,0801}{0,4673 \text{ mol/l}} = 0,012231 = 12,23 \text{ ml}$$

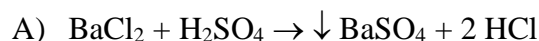
Przykład 2.:

Oblicz, ile cm^3 80% (m/m) H_2SO_4 ($\rho=1,79 \text{ g/cm}^3$) potrzeba do całkowitego wytrącenia

A) baru z 4 litrów 2% (m/m) roztworu BaCl_2 ($\rho=1 \text{ g/ml}$)

B) strontu z 600 cm^3 0,3% (m/m) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($\rho=1 \text{ g/ml}$)

M : S – 32 g/mol; Cl – 35,5 g/mol; Sr – 87 g/mol; Ba – 137 g/mol; N – 14 g/mol.



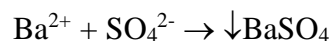
Obliczamy ilość moli Ba^{2+} - n

$$n = c \cdot V$$

$$M_{\text{BaCl}_2} = 137 + 2 \cdot 35,5 = 208 \text{ g/mol}$$

$$c = \frac{\% (m/m) \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{2\% \cdot 10 \cdot 1}{208} = 0,09615 \text{ mol/l}$$

$$n = 41 \cdot 0,09615 \text{ mol/l} = 0,3846 \text{ mola}$$



Z reakcji wynika, że z 0,3848 m Ba^{2+} przereaguje 0,3848 m SO_4^{2-} , zawartego w 80% roztworze H_2SO_4 . Przeliczamy stężenie na molowe.

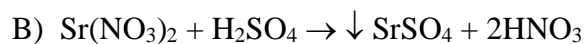
$M_m \text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$

$$c = \frac{80\% (m/m) \cdot 10 \cdot 1,7}{98} = 13,88 \text{ mol/l}$$

Zatem, do całkowitego wytrącenia jonów Ba^{2+} należy użyć:

$$13,88 \text{ m} \text{ — } 1000 \text{ cm}^3$$

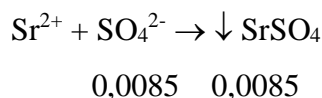
$$0,3848 \text{ m} \text{ — } x \text{ to } x = 27,72 \text{ cm}^3$$



$$M \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - 211,6 \text{ g/mol}$$

$$c = \frac{0,3\% (m/m) \cdot 10 \cdot 1}{211,6} = 0,01418 \text{ mol/l}$$

$$n = c \cdot V = 0,01418 \text{ mol/l} \cdot 0,6 \text{ l} = 0,0085 \text{ mola}$$



Do strącenia 0,0085 m $[\text{Sn}^{2+}]$ potrzeba 0,0085 m jonów $[\text{SO}_4^{2-}]$.

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{80\% (m/m) \cdot 1,7 \cdot 10}{98} = 13,88 \text{ mol/l}$$

$$13,88 \text{ mola} \text{ — } 1000 \text{ cm}^3$$

$$0,0085 \text{ mola} \text{ — } x$$

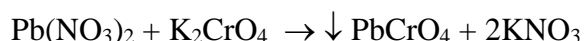
$$x = 0,61 \text{ cm}^3$$

Przykład 3.:

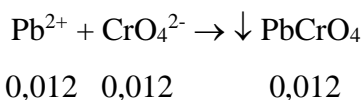
Do strącenia Pb w postaci osadu PbCrO_4 z roztworu 100 cm^3 $0,12 \text{ mol/l}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ użyto 30% nadmiaru K_2CrO_4 .

Obliczyć, ile miligramów K_2CrO_4 dodano i ile waży otrzymany osad.

M: K – 39 g/mol; Cr – 52 g/mol; Pb – 207 g/mol



$$n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = c \cdot V = 0,12 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,012 \text{ mola}$$



Do strącenia 0,012 mola Pb^{2+} potrzeba 0,012 mola jonów CrO_4^{2-} .

Stosując 30% nadmiar odczynnika wytrącającego K_2CrO_4 należy użyć:

$$0,012 + 0,012 \cdot 0,3 = 0,0156 \text{ mola } \text{K}_2\text{CrO}_4$$

$$M \text{K}_2\text{CrO}_4 = 2 \cdot 39 + 64 + 52 = 194 \text{ g/mol}$$

$$0,0156 \cdot 194 = 3,026 \text{ g} \cdot 10^3 = 302,6 \text{ mg}$$

Otrzymano osadu 0,012 mola

$$M \text{PbCrO}_4 = 207 + 52 + 64 = 323 \text{ g/mol}$$

$$0,012 \cdot 323 = 3,876 \text{ g } \text{PbCrO}_4$$

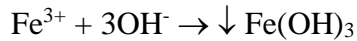
Przykład 4.:

Oblicz przy jakim minimalnym pH zacznie się wytrącać wodorotlenek z 5% (m/m) roztworu ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$).

A) siarczanu żelaza (III). $M \text{ Fe} = 56 \text{ g/mol}$; $K_s = 5 \cdot 10^{-38}$

B) azotanu magnezu $M \text{ Mg} = 24,3 \text{ g/mol}$; $K_s = 3 \cdot 10^{-11}$

A) $M \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 400 \text{ g/mol}$

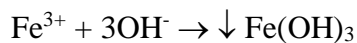


Stężenie Fe^{3+} wynosi:

$$c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{c\%(m/m) \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{5 \cdot 10 \cdot 1}{400} = 0,125 \text{ mol/l}$$

Zatem stężenie jonów Fe^{3+} jest dwukrotnie większe i wynosi 0,25 mol/l

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,25 \text{ mol/l}$$



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-38}}{0,25}} = 5,85 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,85 \cdot 10^{-13} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

Stąd: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,77$

B) Wytrąca się osad wodorotlenku magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$K_s = 3 \cdot 10^{-11}$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

$M \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2 = 148 \text{ g/mol}$

Obliczam stężenie jonów Mg^{2+}

$$c = \frac{\%(m/m) \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{5\% \cdot 10 \cdot 1}{148} = 0,3378 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,3378 \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-11}}{0,3378}} = 9,42 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,02$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,97$$

Przykład 5.:

Czy $\text{Al}(\text{OH})_3$ będzie się wytrącał z roztworu niekompleksującego przy $\text{pH}=3,8$?
 $K_s = 1,9 \cdot 10^{-33}$, $M \text{ Al}(\text{OH})_3 = 78 \text{ g/mol}$

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

$$\text{pOH} = 14 - 3,8 = 10,2$$

$$\log [\text{OH}^-] = -10,2 = 11,8$$

$$[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

W roztworze nasyconym $\text{Al}(\text{OH})_3$ przy $\text{pH} = 3,8$ stężenie Al^{3+} wynosi:

$$[\text{Al}^{3+}] = K_s/[\text{OH}^-]^3 = 1,9 \cdot 10^{-33}/(6,3 \cdot 10^{-11})^3 = 1,9 \cdot 10^{-33}/250 \cdot 10^{-33}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 1,9/250 = 1,9 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l) Al}^{3+}$$

Powyżej tego stężenia będzie się wytrącał $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Przykład 6.:

Obliczyć procentową zawartość FeCl_3 w roztworze o $\text{pH}=2,5$ w obecności wytrącającego się $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jeżeli $\text{p}K_{s\text{Fe}(\text{OH})_3} = 37,4$.

$$\log K_s = -37,4 = 38,6$$

$$K_s = 4 \cdot 10^{-38}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,5 = 11,5$$

$$\log [\text{OH}^-] = -11,5 = 12,5$$

$$[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(3,16 \cdot 10^{-12})^3} = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{31,6 \cdot 10^{-36}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$M \text{ FeCl}_3 = 162 \text{ g/mol}$

$$162 \cdot 1,27 \cdot 10^{-3} \cong 206 \cdot 10^{-3} \cong 0,206 \text{ g FeCl}_3 \text{ g/l}$$

Jest to roztwór rozcieńczony, więc gęstość można przyjąć jako 1 g/cm^3 .

$0,206 \text{ g/1000 g} = 2,06 \cdot 10^{-4}$, czyli $2,06 \cdot 10^{-2} \%$ $0,206 \%$ (m/m)

Przy $\text{pH}=2,5$ zawartość FeCl_3 w roztworze może wynosić najwyżej około $0,02\%$ (m/m).

OBLICZANIE MNOŻNIKÓW ANALITYCZNYCH

Stosunek masy molowej pierwiastka lub związku (którego masy szukamy) do masy molowej związku (którego masę oznaczamy) nazywamy **faktorem chemicznym** lub **mnożnikiem analitycznym (F)**.

Masę oznaczanego osadu m_x obliczamy ze wzoru:

$$m_x = F \cdot m_{osadu} = \frac{M_1}{M_2} \cdot m_{osadu}$$

m_x – masa osadu oznaczanego

M_1 – masa molowa oznaczanego składnika

M_2 – masa molowa osadu (związku ważonego)

Przykład 1.:

W jednym molu $Mg_2P_2O_7$ znajdują się dwa mole jonów magnezu.

Zatem faktor wynosi

$$F = \frac{2M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 24,312}{222,567} = 0,2185$$

Przykład 2.:

Obliczyć faktor dla chromu w ałunie o wzorze $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

M $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - 499,405 g/mol; Cr – 51,996 g/mol

$$F = \frac{Cr}{KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} = 0,10412$$

Przykład 3.:

Obliczyć % zawartość antymonu w % (m/m) oraz jego faktor F dla trójoksychinolinianu antymonu $Sb(C_9H_6NO)_3$. M Sb=121,75 g/mol.

Odp. % Sb = 21,97% F = 0,2197.