

Komplexotvorné rovnováhy

1. Vypočítejte rovnovážnou koncentraci stříbrných iontů a všech dalších složek systému v roztoku, který vznikne smícháním 50 ml 0,002 M-AgNO₃ a 50 ml 0,02 M-NH₃.
 $\log \beta_1 = 3,4$; $\log \beta_2 = 7,2$
2. Objem 100 ml 0,01 molárního roztoku Mg(NO₃)₂ byl titrován roztokem EDTA téže koncentrace. Vypočítejte pMg po přidavku 0; 90; 99; 100 a 150 % titrantu, je-li $\log \beta_{\text{MgY}} = 8,69$.

Srážecí rovnováhy

1. V objemu 1000 ml vody se rozpustí 390 mg fosforečnanu lithného. Jaký je součin rozpustnosti této sloučeniny? $M(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 115,79 \text{ g mol}^{-1}$
2. Vypočítejte rozpustnost chloridu a chromanu stříbrného v jejich nasycených vodných roztocích.
 $K_S(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,45 \cdot 10^{-12}$
Jakou koncentraci má nasycený roztok chloridu stříbrného v roztoku 0,05 M-NaCl?
3. Jaká bude ztráta šťavelanu vápenatého, jestliže se 0,1 g této sraženiny promyje
a) 200 ml vody
b) 200 ml 0,01 M-(NH₄)₂C₂O₄?
 $K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$; $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128,0 \text{ g mol}^{-1}$
4. V jakém rozmezí pH se bude selektivně srážet sulfid kademnatý v roztoku nasyceném sulfanem ($c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) ze směsi kademnatých a železnatých iontů, jejichž látková koncentrace je stejná ($c_M = 0,001 \text{ mol l}^{-1}$)?
 $K_S(\text{CdS}) = 7,94 \cdot 10^{-27}$
 $K_S(\text{FeS}) = 6,31 \cdot 10^{-18}$

Oxidačně-redukční rovnováhy

1. Určete procentuální poměr manganistanu a manganatých iontů v roztoku o jednotkové aktivitě vodíkových iontů, jestliže rovnovážné napětí článku má hodnotu 1,239 V (systém elektrod: Pt - SCE)?
 $E_{\text{SCE}} = 0,241 \text{ V}$ při 25°C; $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$
2. Vypočítejte potenciál platinové indikační elektrody ponořené do roztoku (25°C), který obsahuje 0,5 g K₂CrO₄ (194,19 g mol⁻¹) a 0,15 g CrCl₃·6 H₂O (266,45 g mol⁻¹) v objemu 100 ml roztoku o pH 2.
 $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}} = 1,330 \text{ V}$
3. Směs chloridů, bromidů a jodidů má být oxidována roztokem manganistanu. Zjistěte vhodnou oblast pH pro selektivní oxidaci jednotlivých halogenidů, jsou-li redox potenciály těchto párů ($X_2/2X^-$ v rozmezí pH 0 až 8 prakticky konstantní. Výpočet proveďte pro oblast pH 0,5 až 5 a závislost $E^f = f(\text{pH})$ znázorněte graficky.
 $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$; $E_{\text{Cl}_2 / 2 \text{Cl}^-} = 1,359 \text{ V}$; $E_{\text{Br}_2 / 2 \text{Br}^-} = 1,087 \text{ V}$; $E_{\text{I}_2 / 2 \text{I}^-} = 0,536 \text{ V}$
4. Vypočítejte rovnovážnou konstantu redoxní reakce arseničnanu s ionty cínatými v prostředí 1M-HCl a rozhodněte, zda je průběh reakce kvantitativní.
 $E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_2^-} (1\text{M-HCl}) = 0,577 \text{ V}$; $E_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} (1\text{M-HCl}) = 0,140 \text{ V}$
5. Vypočítejte oxidačně-redukční potenciály při titraci objemu 25 ml 0,02 molárního roztoku železité soli roztokem 0,01M-Sn²⁺. Jednotlivé přidavky cínaté soli jsou 2,27 ml, 12,5 ml, 25 ml, 50 ml. Počítejte se standardními hodnotami potenciálů.
 $E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$; $E_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} = 0,154 \text{ V}$

Tabulka: Celkové konstanty stability některých komplexů.

| Centrální ion | Ligand | I | $\log \beta_n$ | | | | | |
|------------------|-----------------|-----|----------------|-------|-------|-------|--------------------------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ag^+ | CN^- | 0 | - | 19,9 | 20,6 | 19,6 | - | - |
| | Cl^- | 0,2 | 2,9 | 4,7 | 5,0 | 5,8 | - | - |
| | NH_3 | 0,2 | 3,4 | 7,2 | - | - | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 7,32 | - | - | - | - | - |
| Ba^{2+} | OH^- | | 0,68 | - | - | - | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 7,76 | - | - | - | - | - |
| Ca^{2+} | Y^{4-} | 0,1 | 10,59 | - | - | - | - | - |
| Cd^{2+} | CN^- | 0 | 5,2 | 9,6 | 13,9 | 17,1 | - | - |
| | NH_3 | 2 | 2,7 | 4,8 | 6,3 | 7,3 | 7 | 5 |
| | Cl^- | 0 | 1,42 | 1,92 | 1,76 | 1,31 | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 16,6 | - | - | - | - | - |
| Cu^+ | Cl^- | | 1,73 | 5,61 | 5,26 | - | - | - |
| Cu^{2+} | NH_3 | 0,1 | 4,1 | 7,5 | 10,2 | 12,2 | 12 | - |
| | Cl^- | 0 | 0,11 | -0,53 | - | - | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 18,79 | - | - | - | - | - |
| Fe^{2+} | OH^- | 0 | 5,7 | 9 | - | - | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 14,3 | - | - | - | - | - |
| Fe^{3+} | F^- | 0,5 | 5,17 | 9,09 | 12,00 | 13,9 | 14,4 | - |
| | OH^- | | 11,2 | 22,0 | 28,5 | 32,5 | $\log \beta_{22} = 25,3$ | |
| | Y^{4-} | 0,1 | 25,10 | - | - | - | - | - |
| Hg^{2+} | CN^- | 0,1 | 18,0 | 34,7 | 38,5 | 41,5 | - | - |
| | Cl^- | | 6,74 | 13,22 | 14,07 | 15,07 | - | - |
| | OH^- | 0 | 10,5 | 21,7 | - | - | - | - |
| | I^- | | 13,4 | 24,4 | 28,2 | 30,4 | - | - |
| Mg^{2+} | Y^{4-} | 0,1 | 8,69 | - | - | - | - | - |
| Ni^{2+} | NH_3 | 0 | 2,75 | 4,95 | 6,54 | 7,69 | 8,4 | 8,39 |
| | Y^{4-} | 0,1 | 18,6 | - | - | - | - | - |
| Pb^{2+} | OH^- | 0 | 7,8 | 10,9 | 14,0 | - | - | - |
| | | 1 | 6,9 | 10,8 | 13,3 | - | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 18,3 | - | - | - | - | - |
| Zn^{2+} | CN^- | 0 | - | - | - | 16,72 | - | - |
| | NH_3 | 2 | 2,4 | 4,9 | 7,4 | 9,6 | - | - |
| | OH^- | 0 | 4,4 | 10,1 | 14,2 | 15,5 | - | - |
| | Y^{4-} | 0,1 | 16,62 | - | - | - | - | - |

Tabulka: Termodynamické hodnoty součinnů rozpustnosti některých anorganických sloučenin (25 °C).

| Sloučenina | pK _s | K _s | Sloučenina | pK _s | K _s |
|---|-----------------|------------------------|---|-----------------|------------------------|
| AgBr | 12,31 | 4,90.10 ⁻¹³ | Fe(OH) ₃ | 39,43 | 3,75.10 ⁻⁴⁰ |
| AgCl | 9,75 | 1,78.10 ⁻¹⁰ | FeS | 17,2 | 6,31.10 ⁻¹⁸ |
| AgI | 16,08 | 8,32.10 ⁻¹⁷ | HgI ₂ | * 28,50 | 3,16.10 ⁻²⁹ |
| AgNO ₂ | 3,22 | 6,03.10 ⁻⁴ | HgO | + 25,52 | 3,02.10 ⁻²⁶ |
| Ag ₂ CO ₃ | 11,09 | 8,13.10 ⁻¹² | HgS | 51,8 | 1,58.10 ⁻⁵² |
| Ag ₂ CrO ₄ | 11,61 | 2,45.10 ⁻¹² | Hg ₂ Cl ₂ | 17,88 | 1,32.10 ⁻¹⁸ |
| Ag ₂ S | 49,2 | 6,31.10 ⁻⁵⁰ | MgCO ₃ | 7,63 | 2,35.10 ⁻⁸ |
| Ag ₃ PO ₄ | 15,84 | 1,45.10 ⁻¹⁶ | Mg(OH) ₂ | 10,95 | 1,12.10 ⁻¹¹ |
| Al(OH) ₃ | 32,43 | 3,72.10 ⁻³³ | Mn(OH) ₂ | * 12,80 | 1,58.10 ⁻¹³ |
| BaCO ₃ | 8,29 | 5,13.10 ⁻⁹ | MnS (zelený) | 12,6 | 2,51.10 ⁻¹³ |
| BaCrO ₄ | 9,93 | 1,18.10 ⁻¹⁰ | PbCO ₃ | 13,13 | 7,41.10 ⁻¹⁴ |
| Ba(IO ₃) ₂ | 8,81 | 1,55.10 ⁻⁹ | PbCrO ₄ | * 12,55 | 2,82.10 ⁻¹³ |
| BaSO ₄ | 9,96 | 1,10.10 ⁻¹⁰ | PbF ₂ | 7,57 | 2,69.10 ⁻⁸ |
| CaCO ₃ | 8,35 | 4,47.10 ⁻⁹ | Pb(IO ₃) ₂ | 12,58 | 2,63.10 ⁻¹³ |
| CaC ₂ O ₄ .H ₂ O | * 8,58 | 2,63.10 ⁻⁹ | PbI ₂ | 8,15 | 7,08.10 ⁻⁹ |
| CaF ₂ | 10,57 | 2,69.10 ⁻¹¹ | PbS | 26,6 | 2,51.10 ⁻²⁷ |
| Ca(OH) ₂ | 5,43 | 3,72.10 ⁻⁶ | PbSO ₄ | 7,82 | 1,51.10 ⁻⁸ |
| CaSO ₄ | 5,04 | 9,12.10 ⁻⁶ | PbCl ₂ | 4,79 | 1,62.10 ⁻⁵ |
| CdS | 26,1 | 7,94.10 ⁻²⁷ | Pb ₃ (PO ₄) ₂ | 42,10 | 7,94.10 ⁻⁴³ |
| Co(OH) ₂ | 15,2 | 6,31.10 ⁻¹⁶ | SnS | 25,0 | 1,00.10 ⁻²⁵ |
| Co(OH) ₃ | 40,5 | 3,16.10 ⁻⁴¹ | SrCO ₃ | 9,96 | 1,10.10 ⁻¹⁰ |
| CuBr | 8,28 | 5,25.10 ⁻⁹ | SrCrO ₄ | * 4,66 | 2,19.10 ⁻⁵ |
| CuCl | 6,73 | 1,86.10 ⁻⁷ | SrSO ₄ | 6,46 | 3,47.10 ⁻⁷ |
| CuI | 11,96 | 1,10.10 ⁻¹² | TlCl | 3,76 | 1,74.10 ⁻⁴ |
| CuS | 35,2 | 6,31.10 ⁻³⁶ | Zn(OH) ₂ | 16,5 | 3,16.10 ⁻¹⁷ |
| Cu ₂ S | 47,6 | 2,51.10 ⁻⁴⁸ | | | |

* Koncentrační hodnoty součinnů rozpustnosti

+ Rovnováha: HgO + H₂O \rightleftharpoons Hg²⁺ + 2 OH⁻

Tabulka: Hodnoty redox potenciálů E° , resp. E^f některých oxidačně redukčních systémů (25 °C).

| System | E° (V) |
|---|---|
| $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ | + 0,799 |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ | + 0,559 |
| | + 0,577 ^f (1M-HCl) |
| $\text{Br}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$ | + 1,087 |
| $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ | + 1,610 |
| | + 1,28 ^f (1M-HCl) |
| | + 1,44 ^f (1M-H ₂ SO ₄) |
| $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ | + 0,699 |
| | + 0,703 (při 20°C) |
| $\text{Cl}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$ | + 1,359 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ | + 1,330 |
| | + 1,00 ^f (1M-HCl) |
| | + 1,15 ^f (4M-H ₂ SO ₄) |
| $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ | + 1,842 ^f ($I = 2$) |
| $\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | + 0,337 |
| $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | + 0,153 |
| $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | + 0,771 |
| | + 0,680 ^f (1M-H ₂ SO ₄) |
| | + 0,640 ^f (5M-HCl) |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$ | + 0,792 |
| $\text{I}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$ | + 0,536 |
| $\text{I}_3^- + 2 e \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$ | + 0,545 ^f (0,5M-H ₂ SO ₄) |
| $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ | + 1,510 |
| $\text{Sn}^{4+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | + 0,154 |
| | + 0,140 ^f (1M-HCl) |
| $\text{Ti}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ | + 0,100 ^f (1M-HCl) |
| | + 0,200 ^f (4M-H ₂ SO ₄) |
| | - 0,050 ^f (1M-H ₃ PO ₄) |
| $\text{Zn}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Zn}$ | - 0,763 |

^f formální redox potenciály