



***OLIMPIJSKA CHEMIA ANALITYCZNA***  
***TEORIA I PRAKTYKA***

**FILIP CISEK**

INDEKS W KIESZENI

FILIP CISEK

# Olimpijska chemia analityczna

Teoria i praktyka

**Wersja demonstracyjna**

WARSZAWA 2024

© Copyright by Indeks w Kieszeni, Warszawa 2024

Wydanie I

Autor: Filip Cisek

Projekt graficzny okładki: Grzegorz Przybyło

ISBN: 978-83-68290-00-4

**Wydawnictwo Indeks w Kieszeni**

**IWK MAT sp. z o.o.**

[www.indekswkieszeni.pl](http://www.indekswkieszeni.pl)

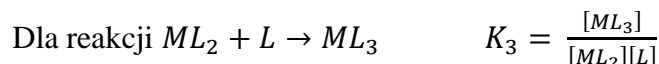
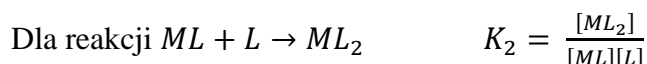
## Część 4.

# Reakcje kompleksowania i stała rozpuszczalności

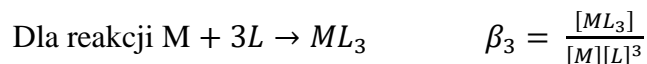
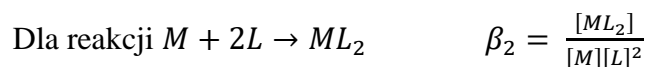
### 4.1. Związki kompleksowe

Równowagę pomiędzy jonami w związkach kompleksowych opisuje się **stałą trwałości kompleksów**. Kompleksy tworzą się **stopniowo**, tzn. że aby jon np. metalu przyłączył cztery ligandy, musi najpierw przyłączyć pierwszy, następnie drugi itd. Kolejne stany równowag dla tych reakcji charakteryzują stopniowe stałe trwałości kompleksów. Weźmy przykład.

Atom metalu  $M$  podlega kompleksowaniu przez **ligand  $L$**  (często w równaniach nie uwzględnia się ładunku jonów), w wyniku reakcji zostają przyłączone ostatecznie trzy ligandy. Liczbę ligandów przyłączonych bezpośrednio do atomu centralnego opisuje liczba koordynacyjna (LK), dla naszego przykładu  $LK = 3$ . Powstaje forma  $ML_3$ , zaś stopniowe stałe trwałości wyglądają następująco:



**Sumaryczna stała trwałości** natomiast charakteryzuje całkowitą reakcję przyłączenia ligandów do atomu metalu:



Należy też zapamiętać zależność mówiącą, że stała sumaryczna jest równa iloczynowi stałych stopniowych, np.:

$$\beta_2 = K_1 \times K_2$$

Można by przyrównać reakcje kompleksowania do reakcji układów wieloprotonowych, lecz to, że stałe trwałości kompleksów są zbliżone do siebie, komplikuje obliczenia.

Najlepszym sposobem na wypracowanie sobie metody rozwiązywania zadań z kompleksowaniem jest przyjrzenie się przykładom i praktyka. Rozwiążmy więc kilka zadań, obejmujących większość zagadnień, które będą kluczowe w zrozumieniu tematu.

**Oblicz stężenia jonów znajdujących w roztworze powstałym przez zmieszanie  $1\text{ dm}^3$   $0,7M$  roztworu azotanu żelaza (II) i  $45\text{ g NaOH}$ . W zadaniu uwzględnij tworzenie się kompleksu  $Fe(OH)_3^-$  o stałej  $\beta_3 = 10^{10}$  i pomiń tworzenie się pozostałych kompleksów żelaza (II) z anionami wodorotlenkowymi.**

Na początek musimy obliczyć stężenia poszczególnych jonów, czyli żelaza (II) oraz wodorotlenkowych.

Wiemy, że roztwór soli ma stężenie  $0,7M$ , więc stężenie jonów żelaza (II) też jest równe  $0,7M$ .

$[OH^-]$

$$\begin{aligned} &40\text{g} - 1\text{mol} \\ &45\text{g} - 1,125\text{mol} \end{aligned}$$

Stężenie  $[OH^-]$  jest więc równe  $1,125M$ , gdyż mamy objętość równą  $1\text{ dm}^3$ .

Teraz musimy wyliczyć stężenia poszczególnych jonów. Przyjmijmy założenie, że nasz kompleks jest trwały, ponieważ jego stała trwałości jest wysoka. Skutkuje to możliwością wprowadzenia pewnych uproszczeń.

$$c_{Fe} = 0,7M$$

$$[OH^-] = 1,125M$$

Stężenie kompleksu wynosi  $0,375\text{ M}$  ponieważ z jonów musi powstać jak najwięcej kompleksu, czyli musimy „wykorzystać któreś ze stężeń do zera”. Zaczniemy od żelaza. Gdyby jego stężenie spadło do zera, wtedy mielibyśmy  $0,7\text{ mol } Fe(OH)_3^-$ , na które musiałoby złożyć się dodatkowo  $2,1\text{ mol}$  jonów  $OH^-$ , tych ostatnich zaś mamy przecież jedynie  $1,125\text{ mol}$ .

W takim wypadku przejdźmy do jonów  $OH^-$ . Wiemy, że  $1\text{ mol}$  kompleksu zawiera  $3\text{ mol}$  jonów  $OH^-$ , co mówi nam, że musimy nasze stężenie podzielić przez 3. Wtedy widzimy, że z naszego  $1,125\text{ mol}$  jonów  $OH^-$  może powstać  $0,375\text{ mol}$  kompleksu. Stosując to uproszczenie, które w przypadku trwałych kompleksów niesie za sobą brak znacznych odchyłeń od prawidłowego wyniku, obliczyliśmy właśnie stężenie kompleksu oraz stężenie  $[Fe^{2+}]$ :

$$\begin{aligned} [Fe(OH)_3^-] &= 0,375M \\ [Fe^{2+}] &= 0,7M - 0,375M = 0,325M \end{aligned}$$

Pozostaje nam obliczenie stężenia jonów  $OH^-$ . Uznaliśmy je przed chwilą za wykorzystane „do zera”. W praktyce ich stężenie jest na tyle małe, że przy wartościach rzędu  $10^{-1}$  jest ono pomijalne i może być uznane za 0. Przejdźmy więc do obliczenia:

$$\beta_3 = \frac{[Fe(OH)_3^-]}{[Fe][OH^-]^3}$$

$$10^{10} = \frac{0,375}{0,325 \times [OH^-]^3}$$

$$[OH^-]^3 = \frac{0,375}{0,325 \times 10^{10}}$$

Wpisujemy teraz prawą stronę równania do kalkulatora i obliczamy dalej:

$$[OH^-]^3 = 1,154 \times 10^{10}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{1,154 \times 10^{10}}$$

$$[OH^-] = 4,868 \times 10^{-4} M$$

W tym momencie warto jeszcze wyznaczyć stężenie jonów wodorowych, gdyż w pytaniu nie mieliśmy wyszczególnionej informacji odnośnie jakich jonów stężenia musimy wyznaczyć:

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

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{4,868 \times 10^{-4}} = 2,05 \times 10^{-11} M$$

Tym sposobem obliczyliśmy stężenie jonów  $OH^-$  w kompleksie. Nasze wcześniejsze założenie okazało się trafne, gdyż ich stężenie jest około 700 razy mniejsze niż stężenie jonów  $[Fe^{2+}]$ . Końcowe stężenia jonów w roztworze to:

$$[OH^-] = 4,868 \times 10^{-4} M$$

$$[H^+] = 2,05 \times 10^{-11} M$$

$$[Fe(OH)_3^-] = 0,375 M$$

$$[Fe^{2+}] = 0,325 M$$

$$[Na^+] = 1,125 M$$

$$[NO_3^-] = 0,7 M$$

## 4.2. Rozpuszczalność

Rozpuszczalność w chemii analitycznej dotyczy zagadnień związanych z rozpuszczaniem się substancji stałych (przeważnie soli) w fazie dyspergującej, zwykle w cieczach (przeważnie w wodzie). Najważniejszym zagadnieniem z tego zakresu na Olimpiadzie Chemicznej jest **iloczyn rozpuszczalności (stała rozpuszczalności)**, a opisuje go równanie:

$$K_{so} = [M^+]^m [A^-]^n$$

Gdzie:

$[M^+]$  stężenie kationu wchodzącego w skład soli;

$[A^-]$  stężenie anionu wchodzącego w skład soli;

$m$  – współczynnik stechiometryczny kationu;

$n$  - współczynnik stechiometryczny anionu.

Najprostszym typem zadania są pytania typu „czy dana sól wytrąci się po wsypaniu  $x$  gramów wodorotlenku wapnia do  $y$  molowego roztworu chromianu (VI) potasu”. Zadania te są stosunkowo łatwe do rozwiązania. Wystarczy obliczyć stężenie każdego z jonów, a potem przemnożyć je i przyrównać do  $K_{so}$ . Jeśli iloczyn jest większy niż  $K_{so}$ , powstaje osad. Jeśli z kolei mniejszy, sól rozpuszcza się całkowicie:

$$K_{so} > [M^+]^m [A^-]^n$$

sól rozpuszcza się

$$K_{so} = [M^+]^m [A^-]^n$$

roztwór jest nasycony

$$K_{so} < [M^+]^m [A^-]^n$$

powstaje osad

Ogólne pojęcie rozpuszczalności odnosi się do ilości substancji rozpuszczonej w pewnej ilości rozpuszczalnika. Rozpuszczalność molowa dotyczy ilości moli danej substancji rozpuszczonej w  $1 \text{ dm}^3$  wody, a rozpuszczalność jest miarą tego, ile gramów substancji zostało rozpuszczone w danej masie rozpuszczalnika np. na  $100 \text{ g}$  wody.

Dla przykładu przerobimy jedno zadanie typu „czy powstanie osad” i jedno z obliczaniem rozpuszczalności, oznaczanej jako  $S$ .

## 4.4. Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność soli

Obliczenia w przypadku kompleksowania wyglądają bliźniaczo podobnie do zadań dotyczących protonowania jonów, zmienia się w tym przypadku jedynie druga połowa równania na rozpuszczalność soli. Tym razem dotyczy ona jonów metalu, a nie jonów reszty kwasowej. Zasada pozostaje taka sama: wyprowadzić wzór na stężenie jonu nieskompleksowanego w odniesieniu do rozpuszczalności, wstawić go do wzoru na stałą rozpuszczalności soli, a następnie z tego wzoru wyprowadzić wzór na rozpuszczalność.

Rozwiążmy teraz zadanie, by lepiej zrozumieć opis.

Wyprowadźmy teraz wzór na rozpuszczalność soli ( $MA$ ), w której kation metalu jest kompleksowany dwustopniowo przez jony wodorotlenkowe, reakcje tworzenia poszczególnych kompleksów opisują stałe  $K_1$ ,  $K_2$ .

Na początek wyznaczmy sobie wzór na rozpuszczalność soli:

$$S = [M^+] + [MOH] + [M(OH)_2^-] = [A^-]$$

Teraz wyprowadźmy wzory na poszczególne stałe równowagi kompleksowania na podstawie reakcji:



$$1. K_1 = \frac{[MOH]}{[M^+][OH^-]}$$

$$2. K_2 = \frac{[M(OH)_2^-]}{[MOH][OH^-]}$$

Następnie, skoro mamy wyprowadzone wzory, musimy uzależnić rozpuszczalność od danych, które mamy w zadaniu, tzn.  $K_{so}$ ,  $[OH^-]$  (przeważnie w formie  $pH$ ). Przekształćmy więc powyższe wzory, by uzależnić je od  $[M^+]$ :

$$1. [MOH] = [M^+][OH^-]K_1$$

$$2. [M(OH)_2^-] = [MOH][OH^-]K_2$$

$$[M(OH)_2^-] = [M^+][OH^-]^2K_2K_1$$

Mamy już wyprowadzone zależności dla każdej formy jonu  $M$  znajdującej się w roztworze. Możemy teraz wstawić te zależności do równania na  $S$ :

$$S = [M^+] + [MOH] + [M(OH)_2^-]$$

$$S = [M^+] + [M^+][OH^-]K_1 + [M^+][OH^-]^2K_2K_1$$

Wyciągnijmy dalej  $[M^+]$  przed nawias i przekształćmy zależność tak, aby wyliczyć  $[M^+]$ :



$$S = [M^+] + [M^+][OH^-]K_1 + [M^+][OH^-]^2K_2K_1$$

$$S = [M^+](1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)$$

$$[M^+] = \frac{S}{(1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)}$$

Teraz, gdy mamy już wyrażenie opisujące ogólne stężenie jonów  $[M^+]$ , możemy wstawić je do równania na  $K_{so}$ :

$$K_{so} = [M^+] \times [A^-]$$

$$K_{so} = \frac{S}{(1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)} \times S$$

$$K_{so} = \frac{S^2}{(1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)}$$

Następnie możemy z tego równania wyprowadzić wzór na rozpuszczalność:

$$K_{so} = \frac{S^2}{(1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)}$$

$$S^2 = K_{so}(1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)$$

$$S = \sqrt{K_{so}(1 + [OH^-]K_1 + [OH^-]^2K_2K_1)}$$

Tak oto wyznaczyliśmy wzór na rozpuszczalność soli, uwzględniając wpływ kompleksacji jednego z jonów wchodzących w skład soli.

Chcesz odkryć z nami **tajniki chemii analitycznej**? Skorzystaj z **kompleksowego przewodnika**, zaprojektowanego tak aby wyposażyć ambitnych chemików w wiedzę i umiejętności niezbędne do odniesienia sukcesu **w Olimpiadzie Chemicznej!**

W publikacji skrupulatnie omówiono wszystkie **najważniejsze zagadnienia**, zaczynając od **podstawowych pojęć** i opisów stosowanych w chemii analitycznej, kończąc zaś na **złożonych metodach analizy matematycznej**. Niezależnie od tego, czy chcesz opanować reakcje kwasowo-zasadowe, nauczyć się obliczania pojemności buforowych czy też zgłębić zawłości rozpuszczalności soli, książka ta jest właśnie dla Ciebie, gdyż zawiera jasne wyjaśnienia, złożone przykłady i niezbędne narzędzia matematyczne. Każdy rozdział jest kontynuacją i uzupełnieniem poprzedniego, zapewniając **głębokie i spójne zrozumienie materiału**.

Ta pozycja książkowa stanowi również świetne wsparcie dla studentów, którzy szukają solidnych podstaw w chemii analitycznej, oraz jest kluczem do zrozumienia złożoności analizy chemicznej. Dzięki **Olimpijskiej chemii analitycznej** nie tylko przygotujesz się do wyzwań, jakie stawia przed Tobą Olimpiada, ale także zdobędziesz solidne podwaliny pod przyszły rozwój w tej dziedzinie chemii.

*Serdecznie polecam tę książkę wszystkim osobom biorącym udział w Olimpiadzie Chemicznej! Autor w kolejnych rozdziałach bardzo przystępnie i w pełni trafnie wyjaśnia zagadnienia z chemii analitycznej, które pojawiają się praktycznie każdego roku na Olimpiadzie. Opracowanie będzie stanowić świetne wsparcie merytoryczne dla wszystkich zainteresowanych konkursem.*

**Maksymilian Mucha**

Laureat 63. i 65. Olimpiady Chemicznej, finalista 62. i 64. Olimpiady Chemicznej

Wydawnictwo  **INDEKS  
W KIESZENI**

Warszawa 2024

ISBN: 978-83-68290-00-4