

ANALITIČKA KEMIJA

- uvodno predavanje
- osnove statistike
- **kemija vodenih otopina**

nositelj: izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak
akademska godina: 2026./27.

KONCENTRACIJE TVARI U OTOPINAMA

- množinska koncentracija, $c(A)$ – množina $n(A)$ jedinice A u otopini volumena V :

$$c(A) = \frac{n(A)}{V}$$

- izražava se u molovima tvari A po dm^3 otopine (mol/dm^3)

- masena koncentracija, $\gamma(A)$ – masa $m(A)$ jedinice A u otopini volumena V :

$$\gamma(A) = \frac{m(A)}{V}$$

- izražava se u gramima tvari A po dm^3 otopine (g/dm^3)

MNOŽINSKA KONCENTRACIJA



ANALITIČKA

- ukupna množina tvari u jednoj litri otopine
- ponekad se naziva i formalna koncentracija
- odnosi se na propis po kojemu je otopina pripravljena



RAVNOTEŽNA

- množinska koncentracija određene kemijske vrste u otopini u stanju ravnoteže
- prikazuje se stavljanjem uglatih zagrada oko kemijske formule jedinice, npr. $[H_2SO_4]$

UDJELI OTOPLJENE TVARI

- maseni udio, $w(A)$ – masa $m(A)$ otopljene tvari A podijeljena masom otopine m :

$$w(A) = \frac{m(A)}{m} \cdot 100\%$$

- volumni udio, $\varphi(A)$ – volumen $V(A)$ otopljene tvari A podijeljen volumenom otopine V :

$$\varphi(A) = \frac{V(A)}{V} \cdot 100\%$$

- maseno-volumni udio, $w/v(A)$ – masa $m(A)$ otopljene tvari A podijeljena volumenom otopine V :

$$w/v(A) = \frac{m(A)}{V} \cdot 100\%$$

- dijelovi na milijun, $c(A)_{\text{ppm}}$ – masa $m(A)$ otopljene tvari A podijeljena masom otopine m :

$$c(A)_{\text{ppm}} = \frac{m(A)}{m} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

- jedinice mase u brojniku i nazivniku se moraju slagati
- za **razrijeđene vodene otopine** gustoće približno 1 g cm^{-3} , $c(A)_{\text{ppm}}$ odgovara masenoj koncentraciji otopine izraženoj u mg dm^{-3} :

$$\gamma(A)/\text{ppm} = \frac{m(A) / \text{mg}}{V / \text{dm}^3}$$

- dijelovi na milijardu, $c(A)_{\text{ppb}}$ – masa $m(A)$ otopljene tvari A podijeljena masom otopine m :

$$c(A)/\text{ppb} = \frac{m(A)}{m} \cdot 10^9$$

GUSTOĆA OTOPINE

- gustoća otopine, ρ – omjer mase m i volumena V otopine:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

• izražava se u g/cm³ ili kg/m³

MOLALNOST TVARI U OTOPINI

- molalnost tvari u otopini, b – omjer množine $n(A)$ vrste A i mase m otapala:

$$b = \frac{n(A)}{m(\text{otapalo})}$$

• izražava se u mol/kg

p-VRIJEDNOST

- negativni logaritam (po bazi 10) ravnotežne koncentracije $[A]$ vrste A:

$$p(A) = -\log\left(\frac{[A]}{\text{mol dm}^{-3}}\right)$$

pH VRIJEDNOST

- pH vrijednost otopine definirana je sljedećim izrazom:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\gamma_{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]}{c^{\circ}}\right)$$

- γ_{H} – aktivnosni koeficijent H^+ iona
 - $[\text{H}^+]$ – množinska koncentracija H^+ iona u ravnoteži
 - c° – množinska koncentracija – prema dogovoru 1 mol dm^{-3}
- s obzirom da je u razrijeđenim otopinama $\gamma_{\text{H}} \approx 1$ i $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, za praktično računanje pH vrijednosti otopine može se koristiti izraz:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{mol dm}^{-3}}\right)$$

OTOPINE ELEKTROLITA

- elektroliti su tvari koje otopljene u vodi ili drugim otapalima disociraju na ione
- na taj način nastaju otopine koje provode električnu struju

ELEKTROLITI

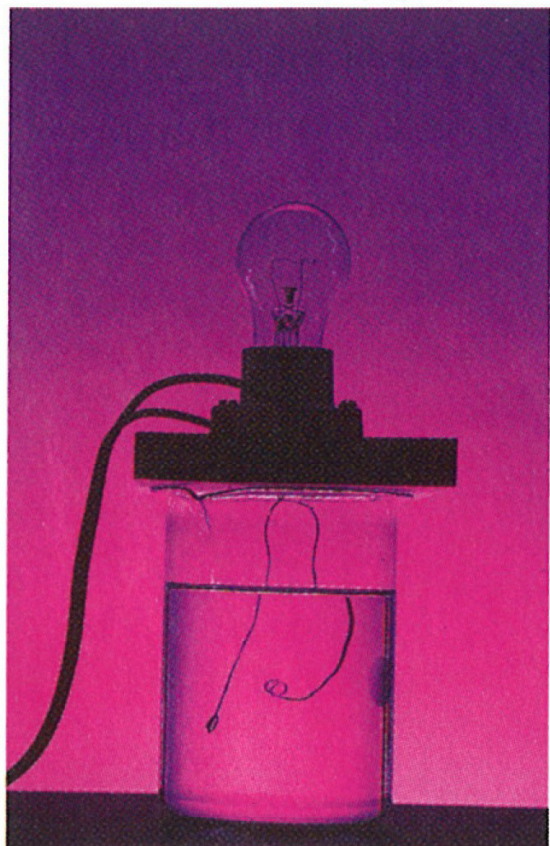


JAKI

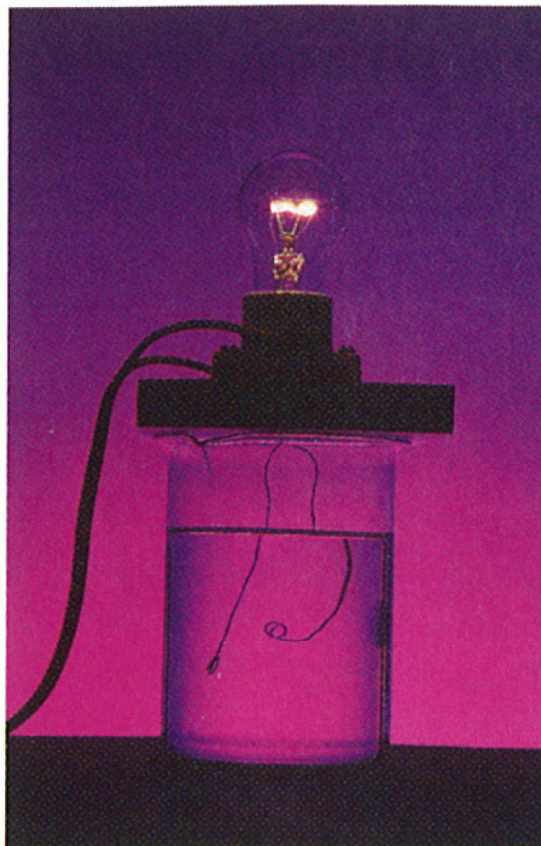
- u otapalu potpuno disociraju
- jake kiseline: HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (u prvom stupnju), HCl , HI , HBr , HClO_3 , HBrO_3
- hidoksidi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala
- većina soli

SLABI

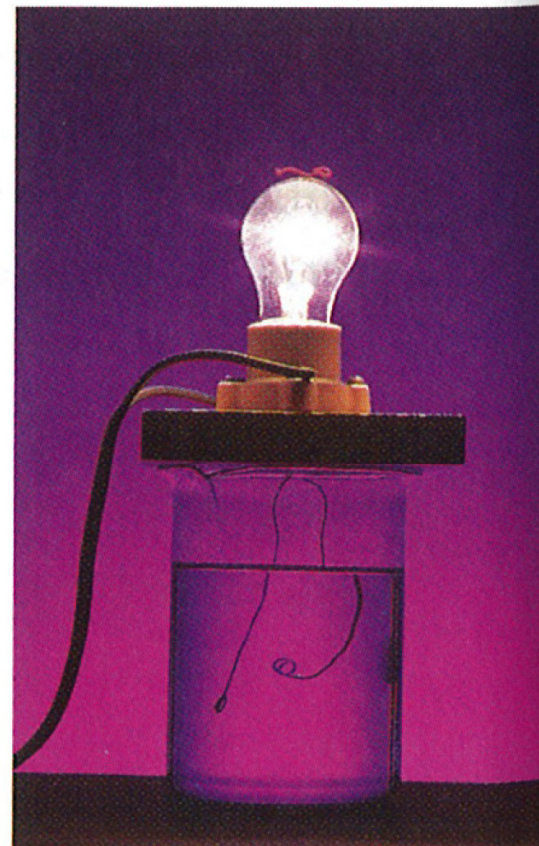
- otapanjem samo djelomično disociraju
- slabe kiseline i slabe baze
- halogenidi, cijanidi i tiocijanati
 Hg , Zn i Cd



a)



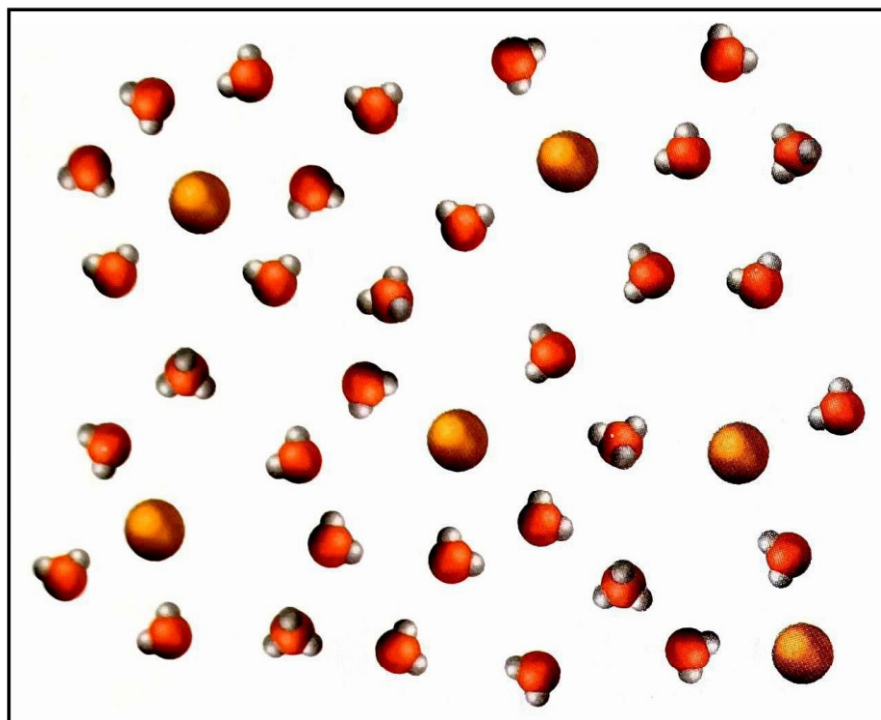
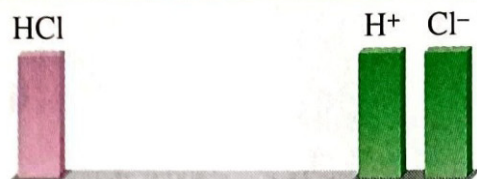
b)



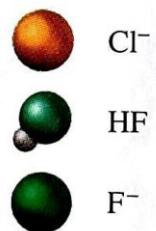
c)

Električna vodljivost: a) deionizirane vode; b) octene kiseline (slabog elektrolita) i c) klorovodične kiseline (jakog elektrolita)

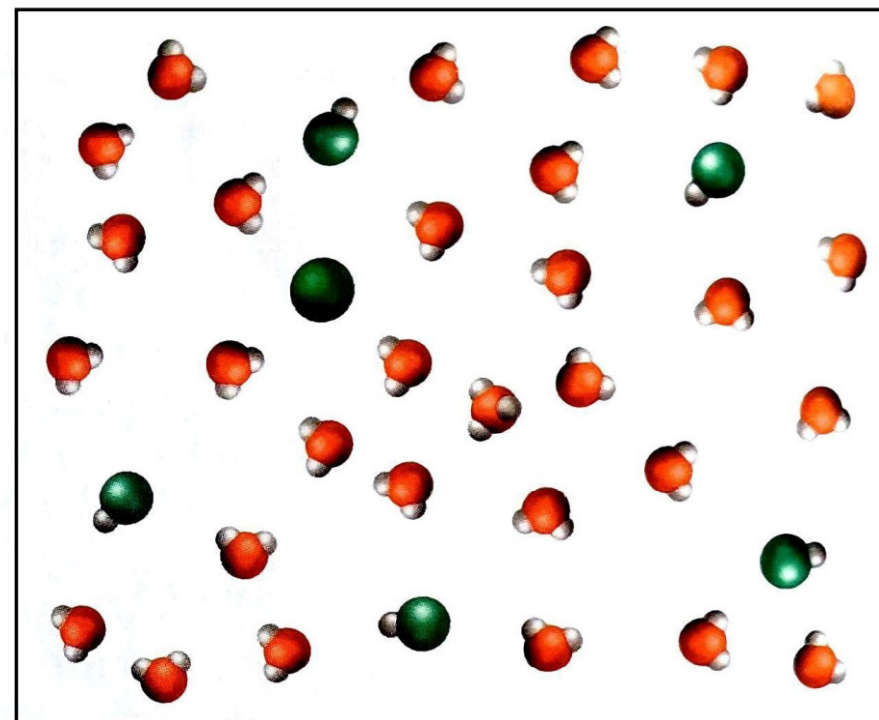
prije ionizacije u ravnoteži



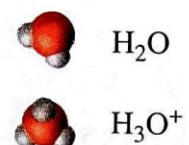
a)



prije ionizacije u ravnoteži



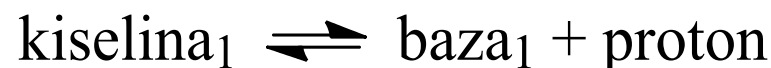
b)



Disocijacija (ionizacija): a) jake kiseline (HCl) i b) slabe kiseline (HF) u vodi

KISELINE I BAZE

- prema Brønsted-Lowryjevoj teoriji, kiseline su **proton donori** (davatelji), a baze **proton akceptor** (primatelji)
- da bi se neka jedinka ponašala kao kiselina, mora biti prisutan proton-akceptor odnosno baza i obrnuto
- kad neka kiselina daje proton, nastaje konjugirana baza koja može primiti proton:



- kao rezultat primitka protona, od svake baze nastane konjugirana kiselina:



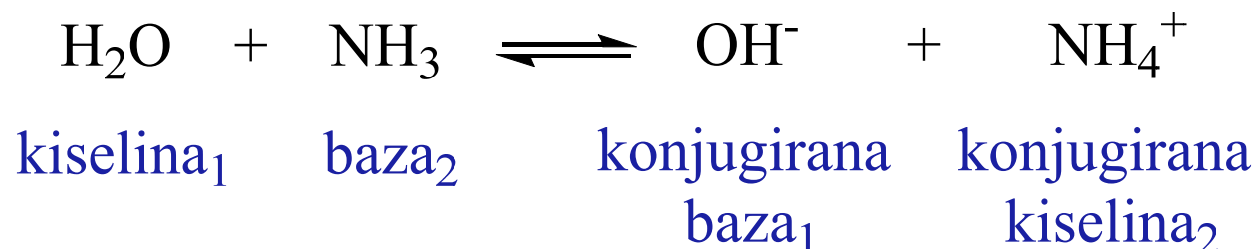
- kad se te dvije reakcije zbroje, nastaje kiselo-bazna reakcija ili reakcija neutralizacije:



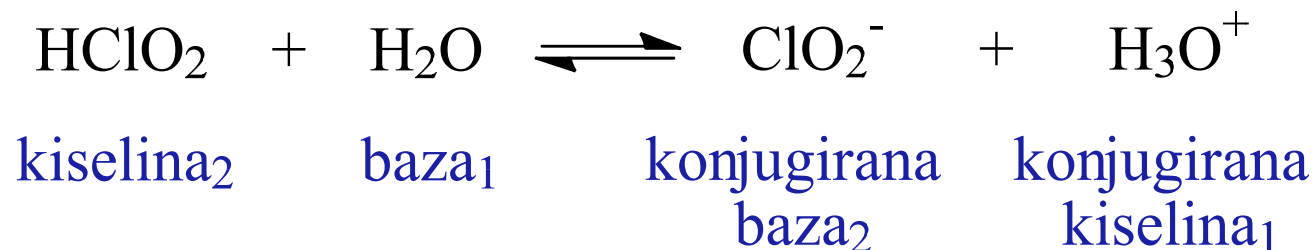
- stupanj do kojeg će se navedena reakcija odvijati ovisi o:
 - sklonosti dviju baza da prime proton ili
 - sklonosti dviju kiselina da daju proton
- mnoga otapala su donori ili akceptori protona pa se u njima topljive tvari mogu ponašati kao kiseline ili kao baze
- otapala koja se u prisutnosti kiseline ponašaju kao baze, a u prisutnosti baze kao kiseline, nazivaju se **amfiprotična otapala**

- voda je amfiprotično otapalo jer se ponaša:

- kao kiselina:



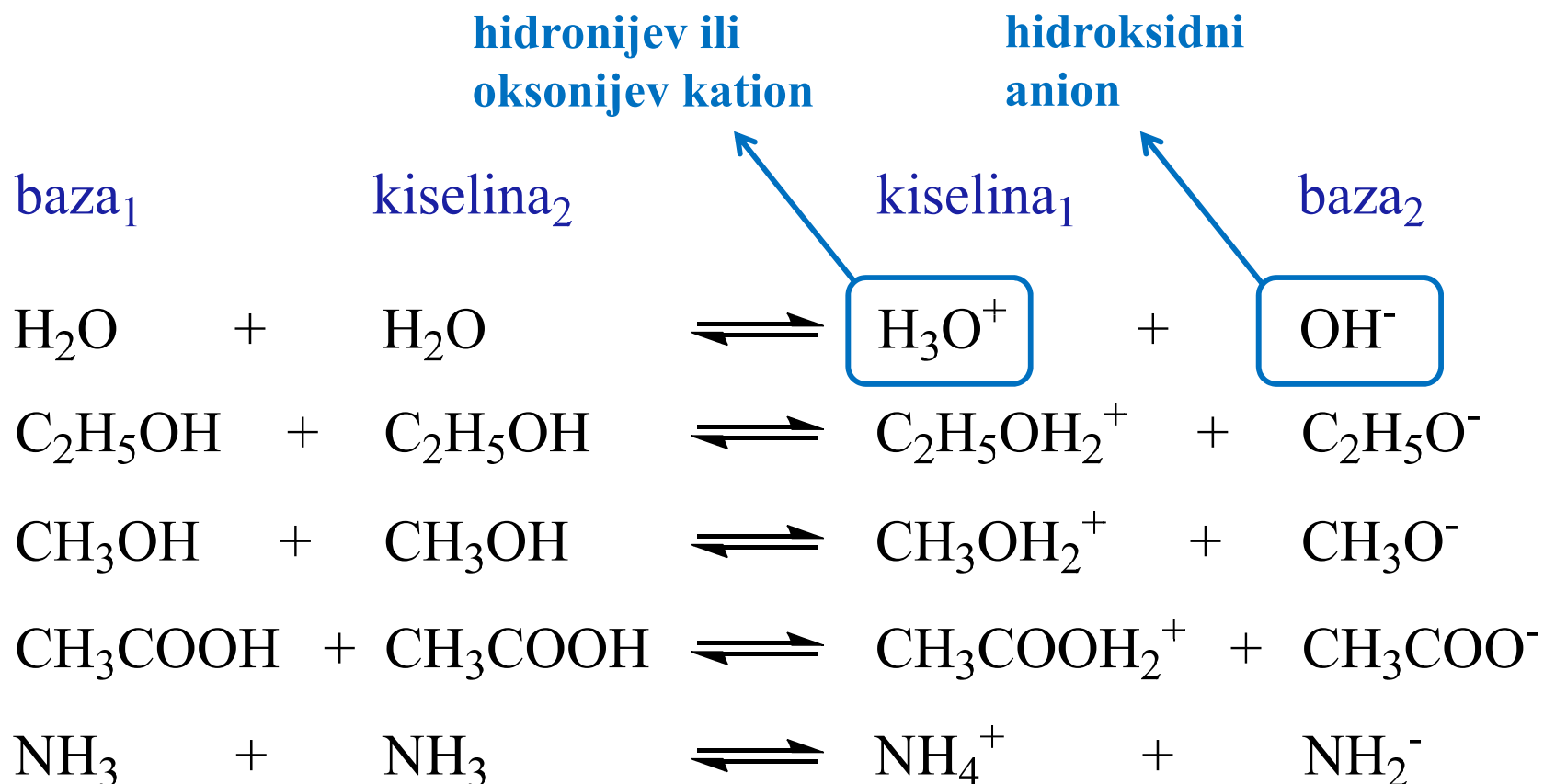
- i kao baza:



- druga amfiprotična otapala koja se često susreću su metanol, etanol i ledena octena kiselina

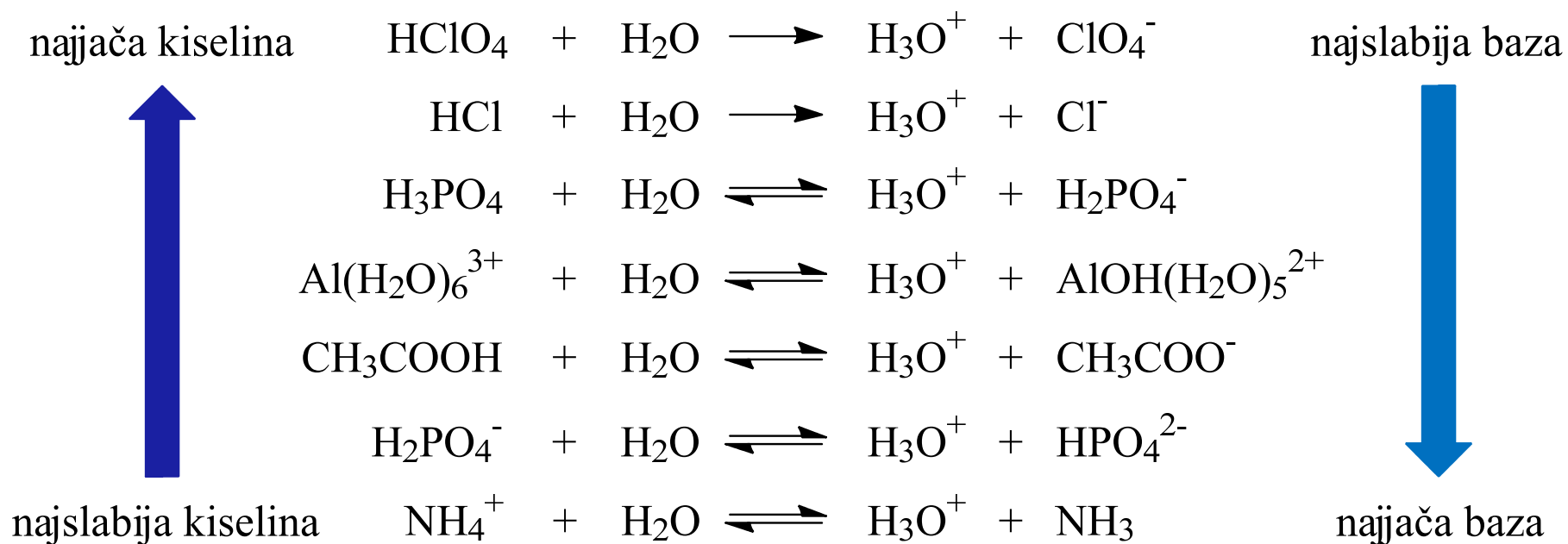
AUTOPROTOLIZA (SAMOIONIZACIJA)

- spontana reakcija između molekula amfiprotičnih otapala, pri čemu nastaje ionski par:



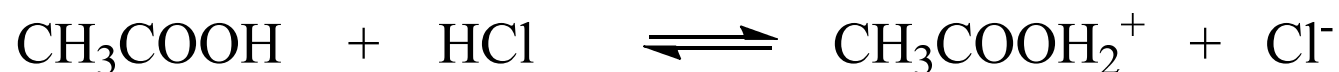
JAKOST KISELINA I BAZA

- jake kiseline potpuno reagiraju s otapalom – u vodenoj otopini ne ostaju nedisocirane molekule
- slabe kiseline nepotpuno reagiraju s otapalom – otopine sadrže znatne količine kiseline i njezine konjugirane baze



Reakcije disocijacije i relativne jakosti nekih poznatijih kiselina i konjugiranih baza

- jakost otopljene kiseline ili baze određuje sklonost otapala da daje ili prima protone
- npr. HClO_4 i HCl su jake kiseline u vodi
- otapanjem ovih kiselina u CH_3COOH (konc.) ne dolazi do njihove potpune disocijacije jer je octena kiselina slabija baza od vode:



- u octenoj kiselini HClO_4 je puno jača kiselina od HCl
 - CH_3COOH (konc.) je **diferencirajuće otapalo**
- u vodi HClO_4 i HCl ne pokazuju razliku u jakosti
 - H_2O je **izjednačujuće otapalo**

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

- kemijske reakcije korištene u analitičkoj kemiji većinom se razvijaju do stanja kemijske ravnoteže
- u tom stanju je odnos koncentracija reaktanata i produkata stalan
- na kemijsku ravnotežu mogu utjecati sljedeći reakcijski uvjeti:
 - **koncentracija**
 - **tlak**
 - **temperatura**
 - **pH otopine kod kiselo-baznih reakcija**
- promjenom nekog od reakcijskih uvjeta, mijenja se i položaj kemijske ravnoteže
- **Le Châtelierovo načelo** – položaj kemijske ravnoteže se uvijek pomiče u smjeru u kojem će se oduprijeti nametnutoj promjeni

ZAKON O DJELOVANJU MASA

- C. Guldberg i P. Waage: **brzina kemijske reakcije proporcionalna je koncentracijama tvari koje reagiraju**



A i B - reaktanti

C i D - produkti

m, n, p i q - stehiometrijski koeficijenti

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

v_1 – brzina polazne reakcije

v_2 – brzina povratne reakcije

k_1 – konstanta brzine polazne reakcije

k_2 – konstanta brzine povratne reakcije

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

- **ovaj izvod vrijedi za elementarne procese**

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

konstanta ravnoteže

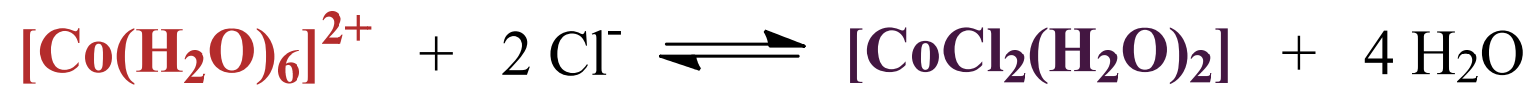
$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

konstanta ravnoteže

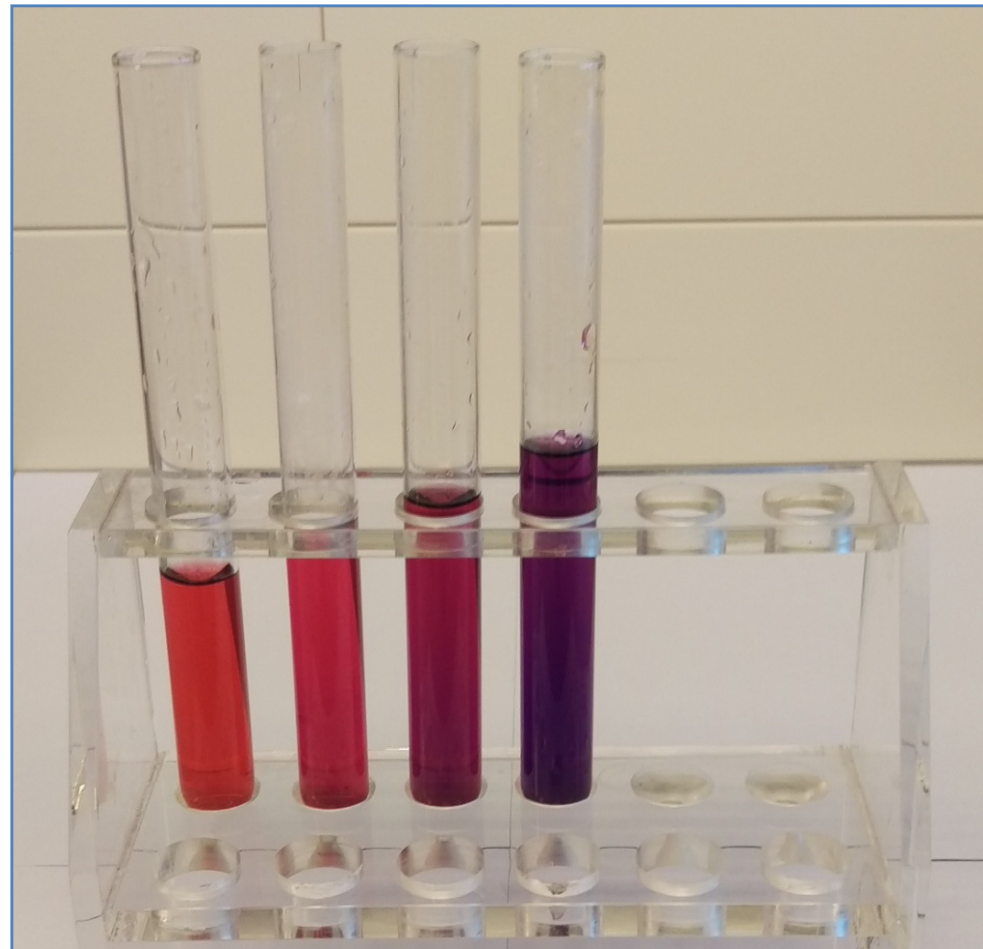
- formula za konstantu ravnoteže vrijedi i za složene procese
 - izvod u sklopu nastave iz fizikalne kemije
- simboli u uglatim zagradama mogu imati sljedeća značenja:
 - a) množinska koncentracija, ako je tvar otopljena
 - b) parcijalni tlak (p_X) vrste X, ako je kemijska vrsta plin
 - c) iznosi 1, ako je vrsta:
 - čista tekućina
 - čista čvrsta tvar
 - otapalo u razrijeđenoj otopini

ako sudjeluje u reakciji

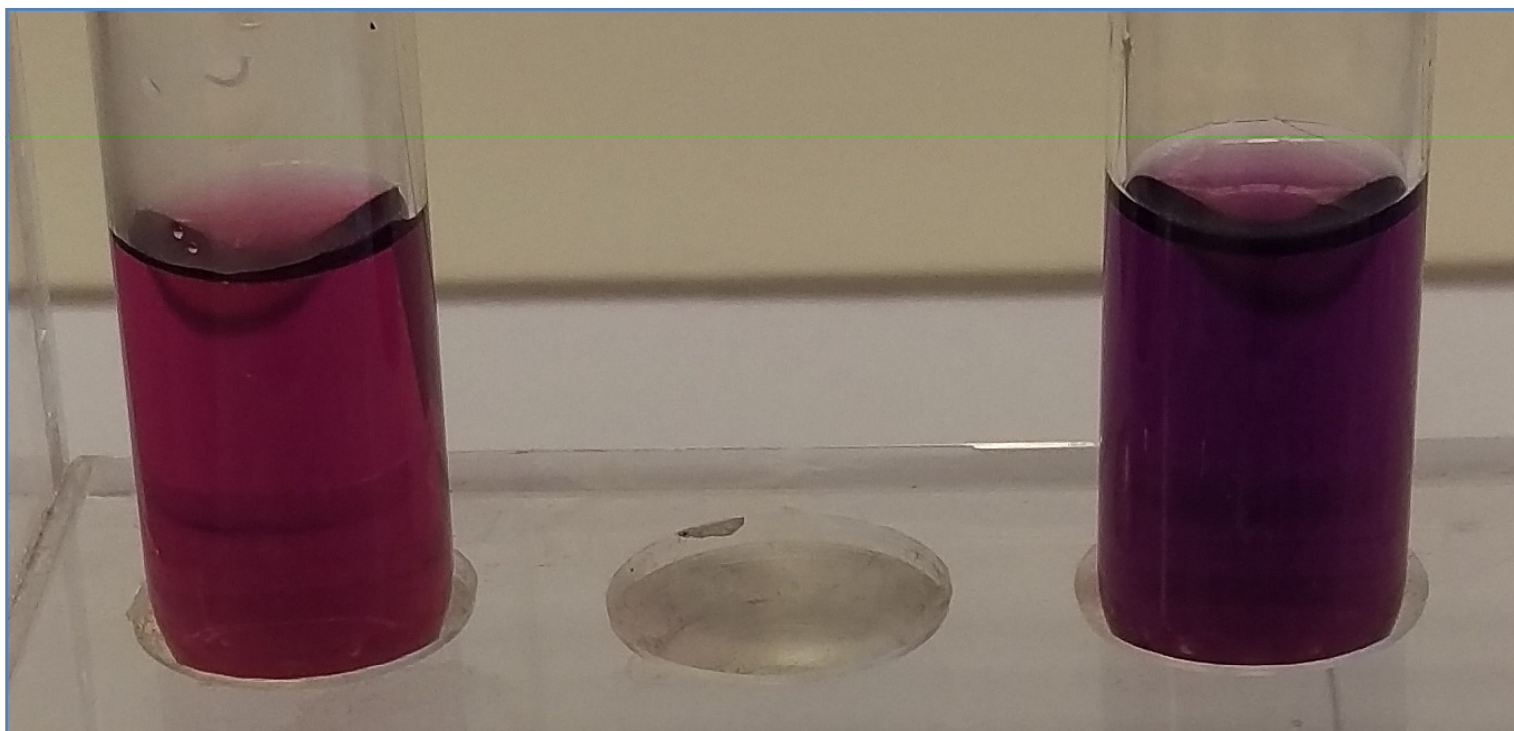
- utjecaj koncentracije na kemijsku ravnotežu



Utjecaj koncentracije Cl^-
iona na boju otopine
kobaltova(II) klorida

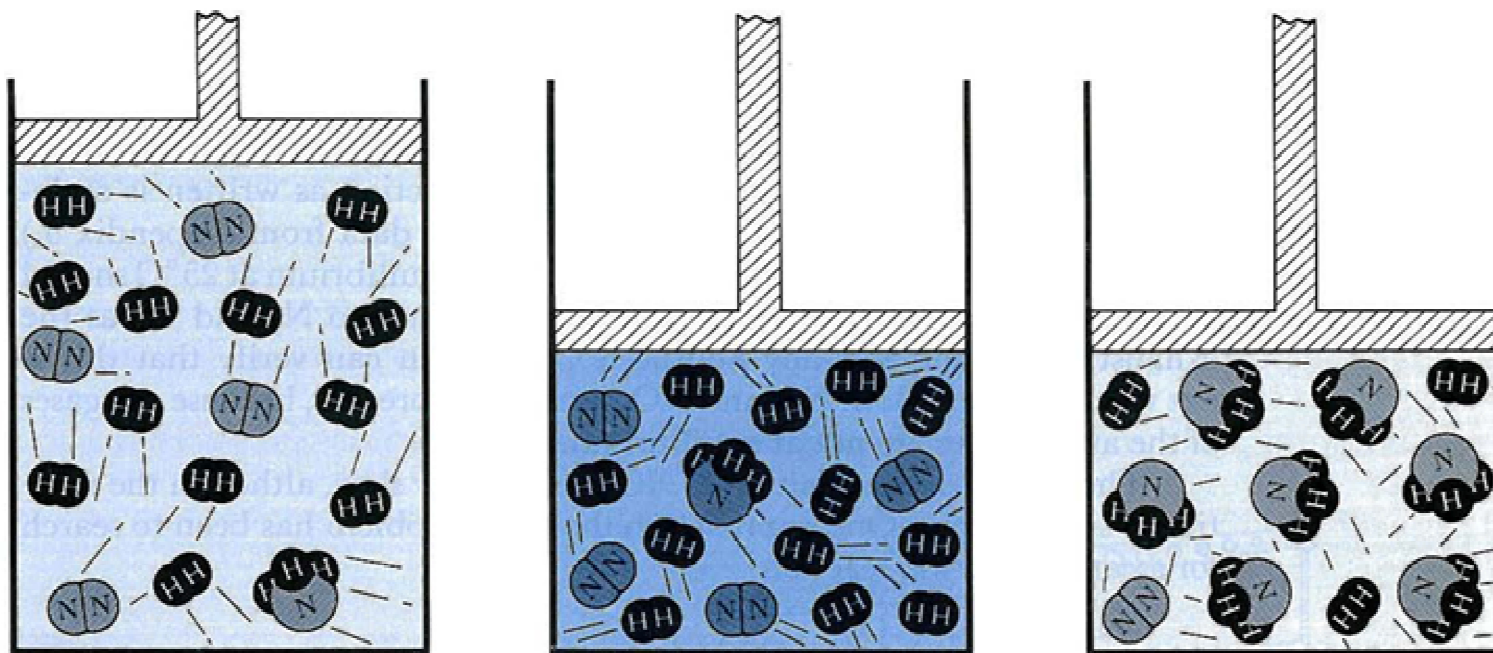
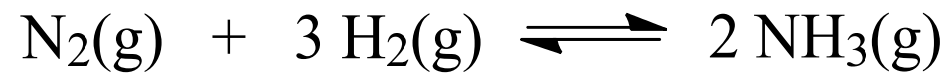


- utjecaj temperature na kemijsku ravnotežu



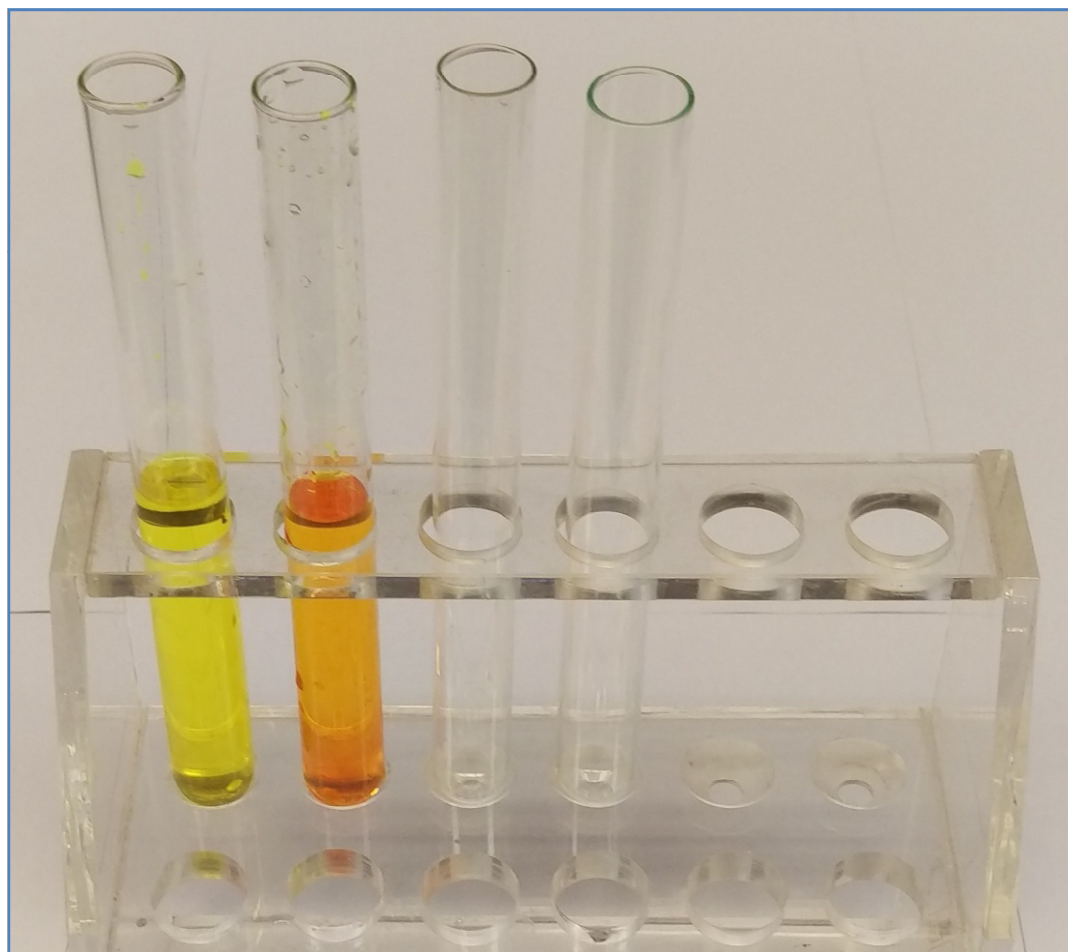
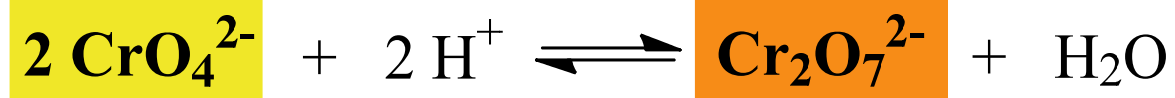
Utjecaj temperature na boju otopine kobaltova(II) klorida

- utjecaj tlaka na kemijsku ravnotežu



Utjecaj tlaka na reakciju sinteze amonijaka

- utjecaj pH vrijednosti na kemijsku ravnotežu



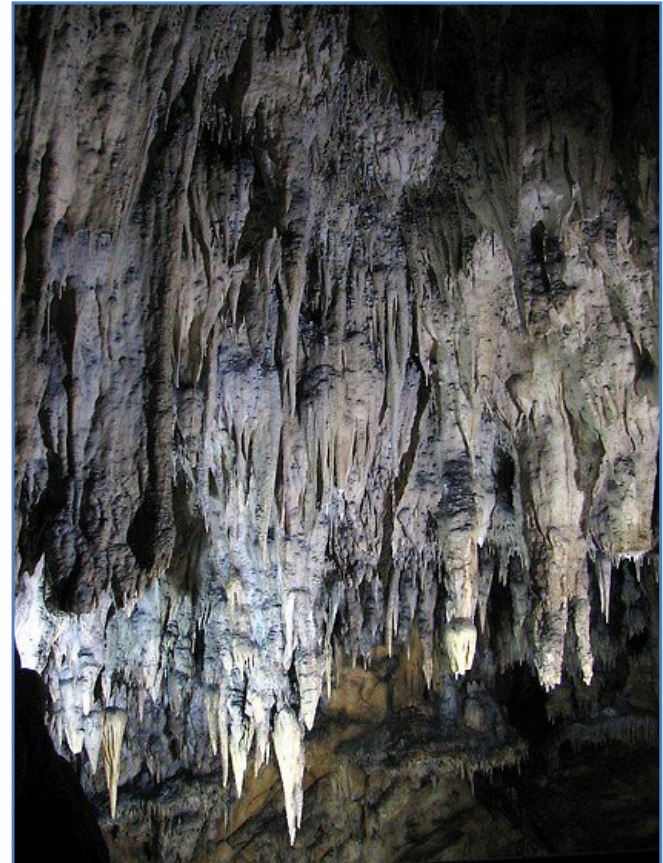
Utjecaj pH vrijednosti
(koncentracije H^+ iona) na
ravnotežu kromat-bikromat

KEMIJSKE RAVNOTEŽE U OKOLIŠU



- biljke i ribe ovise o ravnoteži kisika u atmosferi i otopljenog u vodi

- vapnenačke spilje rezultat su kiselo-bazne ravnoteže



VRSTE KONSTANTI RAVNOTEŽA U ANALITIČKOJ KEMIJI

Vrsta ravnoteže	Ime i simbol konstante ravnoteže	Tipičan primjer	Izraz za konstantu ravnoteže
disocijacija vode	konstanta ravnoteže disocijacije vode, K_w	$2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
heterogena ravnoteža između slabo topljive tvari i iona u nezasićenoj otopini	konstanta ravnoteže otapanja soli, K_{sp}	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
disocijacija slabih kiselina ili baza	konstanta ravnoteže disocijacije, K_a ili K_b	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$ $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCOOH}$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]}$
nastajanje kompleksnog iona	ravnotežna konstanta nastajanja, β_n	$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{ Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$
oksidacijsko - reduksijska ravnoteža	konstanta ravnoteže redoks reakcije, K_{redoks}	$\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + 8 \text{ H}^+ \rightleftharpoons$ $\text{Mn}^{2+} + 5 \text{ Fe}^{3+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	$K_{redoks} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
ravnoteža raspodjele između otapala koja se ne miješaju	ravnotežna konstanta raspodjele, K_d	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$	$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$

- konstanta ravnoteže disocijacije vode

- vodene otopine sadrže male količine H_3O^+ i OH^- iona, što je posljedica reakcije disocijacije vode:



- konstanta ravnoteže za navedenu reakciju može se izraziti kao:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

**konstanta ravnoteže
disocijacije vode
(ionski produkt vode)**

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \text{ pri } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

- u razrijeđenim otopinama $[\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

- negativnim logaritmiranjem ovog izraza dobije se drugi oblik jednačbe:

$$-\log K_w = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

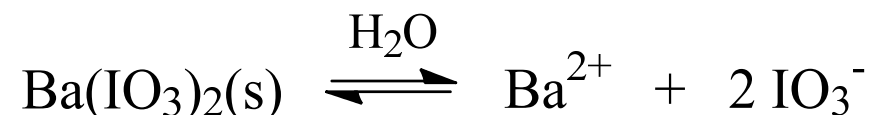
- iz definicije p-funkcije slijedi:

$$\boxed{\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}}$$

$$\text{p}K_w = 14 \text{ pri } 25^\circ\text{C}$$

○ konstanta ravnoteže otapanja soli

- većina slabo topljivih soli u vodenim otopinama potpuno disocira
- npr. proces disocijacije barijeva jodata može se opisati reakcijom:



- konstanta ravnoteže za ovu reakciju može se izraziti kao:

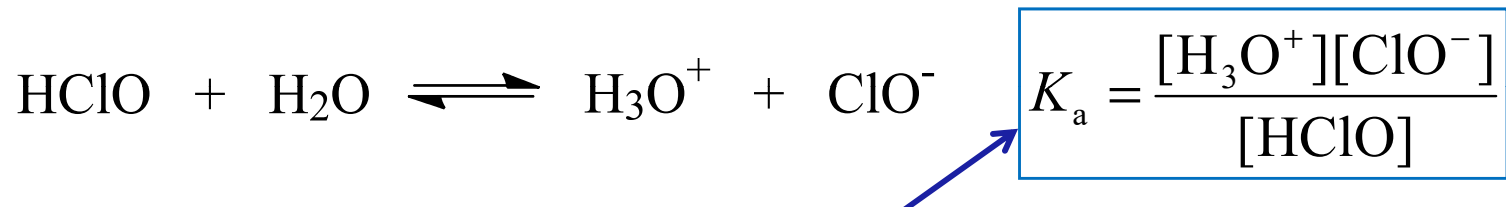
$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2}{[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})]}$$

- s obzirom da je $[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})]$ konstantna, gornja jednačba se može pisati u obliku:

$$K [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})] = K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2$$

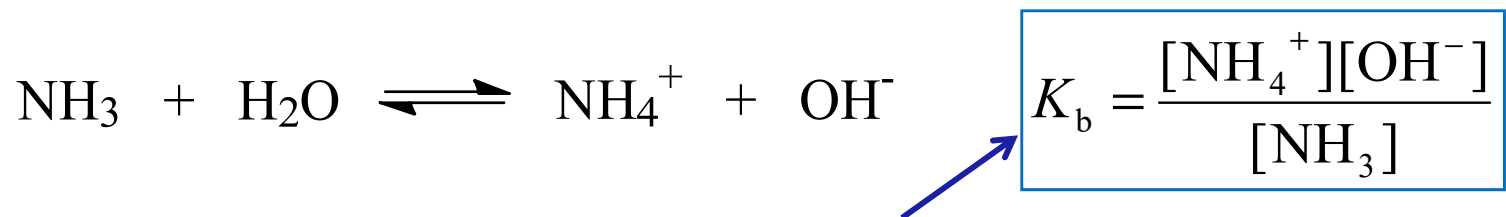
**konstanta ravnoteže otapanja soli
(konstanta produkta topljivosti)**

- konstante ravnoteža disocijacije kiselina i baza
 - kad se slaba kiselina ili slaba baza otopi u vodi, ona djelomično disocira
 - za hipoklorastu kiselinu tako možemo napisati:



konstanta ravnoteže disocijacije hipokloraste kiseline

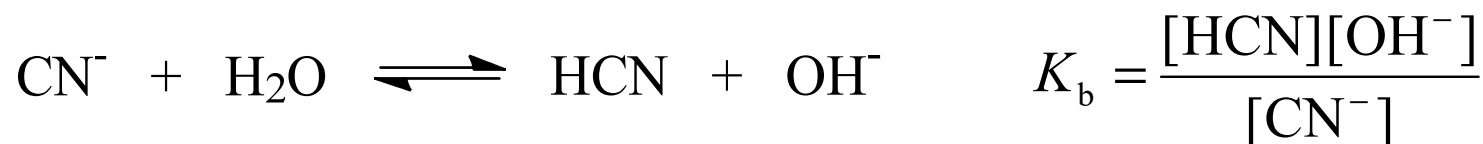
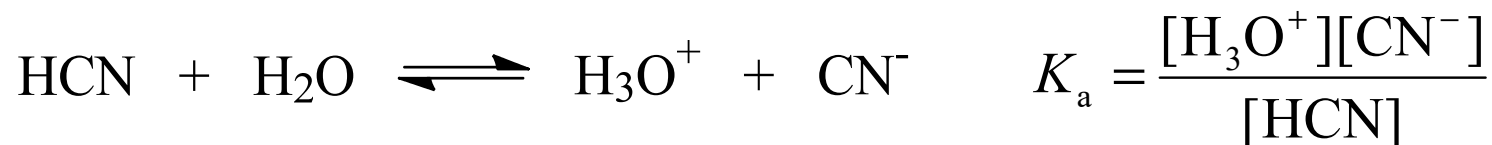
- analogno, konstanta disocijacije baze amonijaka je:



konstanta ravnoteže disocijacije amonijaka

○ konstante ravnoteža disocijacije konjugiranih kiselobaznih parova

- disocijacija cijanovodične kiseline i njezine konjugirane baze cijanidnog iona:



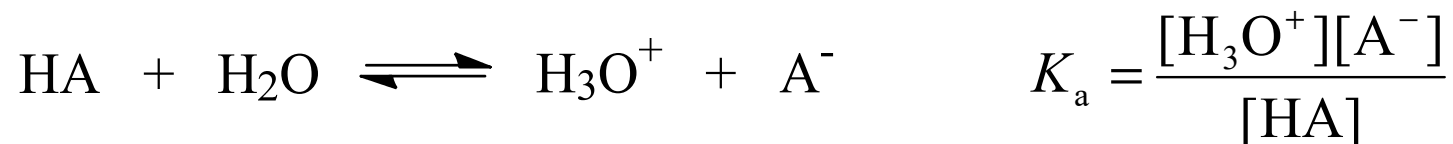
- množenje jedne konstante drugom daje:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \cdot \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

○ koncentracija hidronijevog iona u otopinama slabih kiselina

- otapanjem slabe kiseline u vodi uspostave se dvije ravnoteže koje daju hidronijeve (oksonijeve) ione



- hidronijeve ioni nastali disocijacijom kiseline najčešće potiskuju disocijaciju vode
- stoga je doprinos koncentraciji H_3O^+ iona iz vode zanemariv
- pod tim uvjetima za svaki A^- ion nastane jedan H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-]$$

- s obzirom da otopina ne sadrži drugi izvor A^- iona, vrijedi:

$$c_{HA} = [A^-] + [HA]$$

- zamjenom $[H_3O^+]$ za $[A^-]$ dobivamo:

$$c_{HA} = [H_3O^+] + [HA] \Rightarrow [HA] = c_{HA} - [H_3O^+]$$

- uvrštavanjem gornjih izraza za $[A^-]$ i $[HA]$ u izraz za konstantu ravnoteže, dobiva se jednačba:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]}$$

- preuređenjem se dobiva:

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0$$

- pozitivno rješenje ove kvadratne jednadžbe je:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{\text{HA}}}}{2}$$

- u slučaju da disocijacija znatnije ne smanjuje koncentraciju HA, odnosno ako je $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$, onda vrijedi:

$$c_{\text{HA}} \approx c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- pa se jednadžba disocijacije može pojednostavniti:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{HA}}}$$

- te se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ može izračunati kao:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HA}}}$$

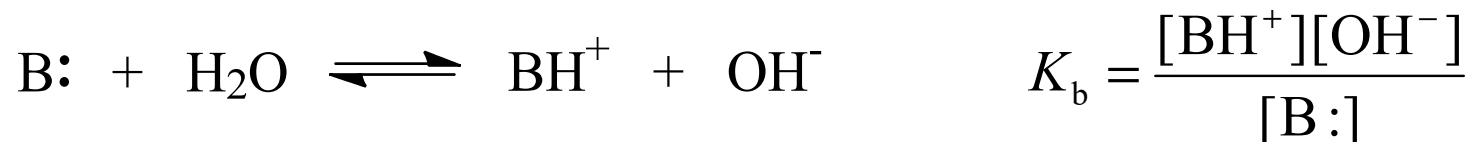
Pogreška koja se unosi pretpostavkom da je $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$

$K_a / \text{mol dm}^{-3}$	$c_{\text{HA}} / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol dm}^{-3}$ uz korištenje pretpostavke	$[\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol dm}^{-3}$ uz korištenje točnije jednačbe	Pogreška / %
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$	244
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	61
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	17
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,62 \cdot 10^{-4}$	61
	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	17
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$	1,6
$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	17
	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	0,0

- za pogrešku manju od 0,5% omjer c_{HA}/K_a treba biti veći od 10^4

○ koncentracija hidronijevog iona u otopinama slabih baza

- u vodenim otopinama slabih baza uspostave se sljedeće ravnoteže:



- koncentracija OH^- iona od disocijacije vode je zanemarivo mala
- pod tim uvjetima za svaki BH^+ ion nastane jedan OH^- :

$$[\text{BH}^+] \approx [\text{OH}^-]$$

- otopina ne sadrži drugi izvor BH^+ iona, pa vrijedi:

$$c_B = [\text{B}:] + [\text{BH}^+]$$

- zamjenom $[\text{OH}^-]$ za $[\text{BH}^+]$ dobivamo:

$$c_B = [\text{B}:] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{B}:] = c_B - [\text{OH}^-]$$

- uvrštavanjem gornjih izraza za $[\text{A}^-]$ i $[\text{HA}]$ u izraz za konstantu ravnoteže, dobiva se jednačba:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_B - [\text{OH}^-]}$$

- preuređenjem se dobiva:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b c_B = 0$$

- pozitivno rješenje ove kvadratne jednadžbe je:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_B}}{2}$$

- u slučaju da disocijacija znatnije ne smanjuje koncentraciju baze, odnosno ako je $[\text{OH}^-] \ll c_B$, onda vrijedi:

$$c_B \approx c_B - [\text{OH}^-]$$

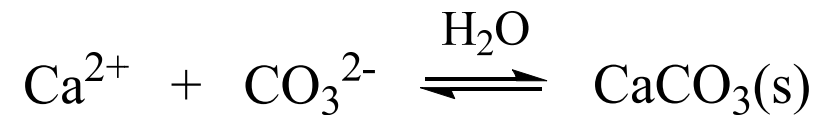
- pa se jednadžba disocijacije može pojednostavniti:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_B} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_B}$$

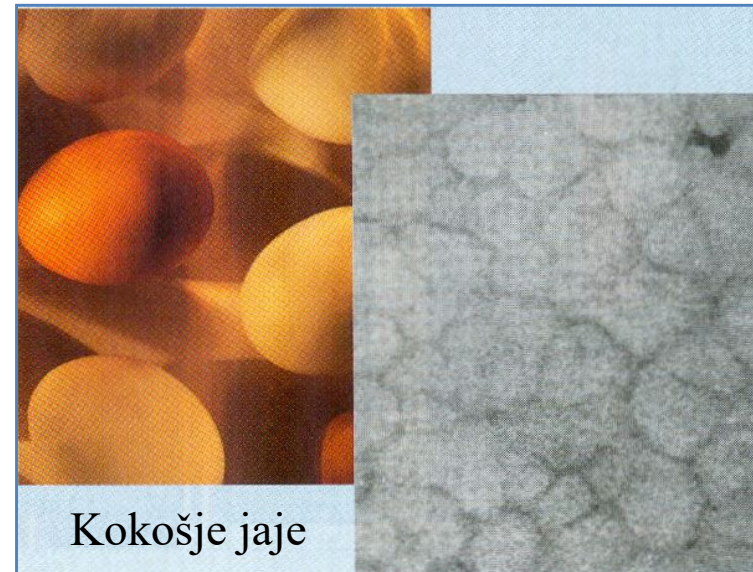
- te se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ može izračunati kao:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

- topljivost, taloženje te disocijacija kiselina i baza imaju ključnu ulogu u različitim prirodnim procesima
- jedan od takvih procesa je taložna reakcija između kalcijevog i karbonatnog iona:



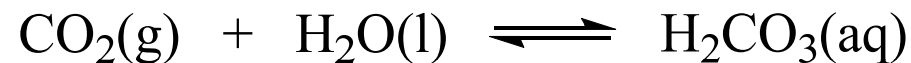
- nastali kalcijev karbonat osnovni je sastojak ljuske jajeta
- slabo je topljiv jer ima malu konstantu produkta topljivosti
- zato taloži u vodenoj otopini



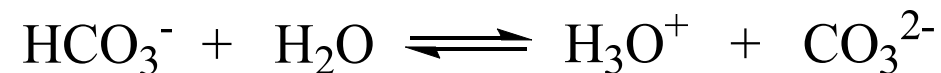
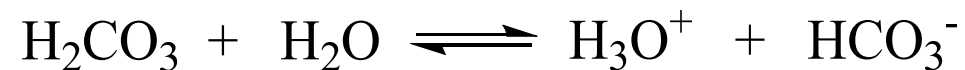
Kokošje jaje

Mikroskopski prikaz
površine jajeta

- kalcijev kation potječe iz zaliha kalcijevog fosfata u kostima
- karbonatni anion potječe iz ugljične kiseline koja nastaje enzimskim vezanjem CO₂:

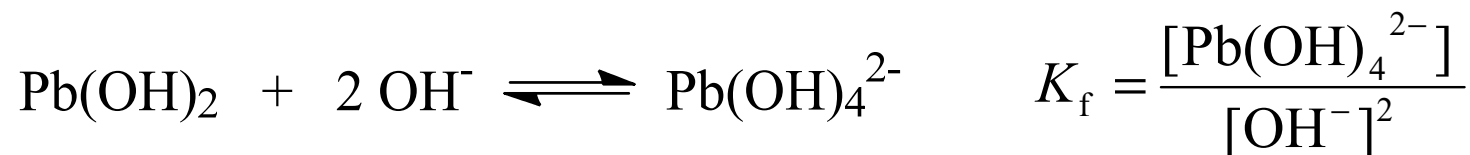
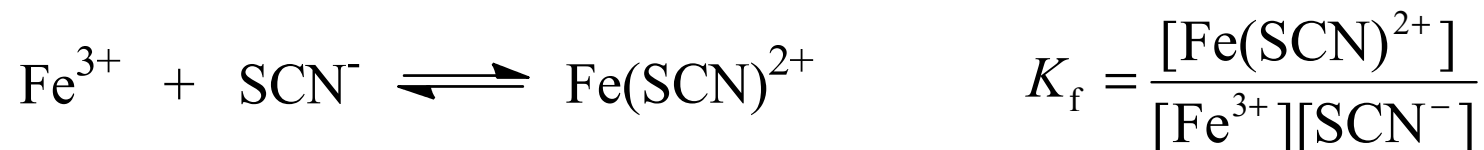


- ugljična kiselina u vodenoj otopini disocira u dva stupnja dajući karbonatni anion:



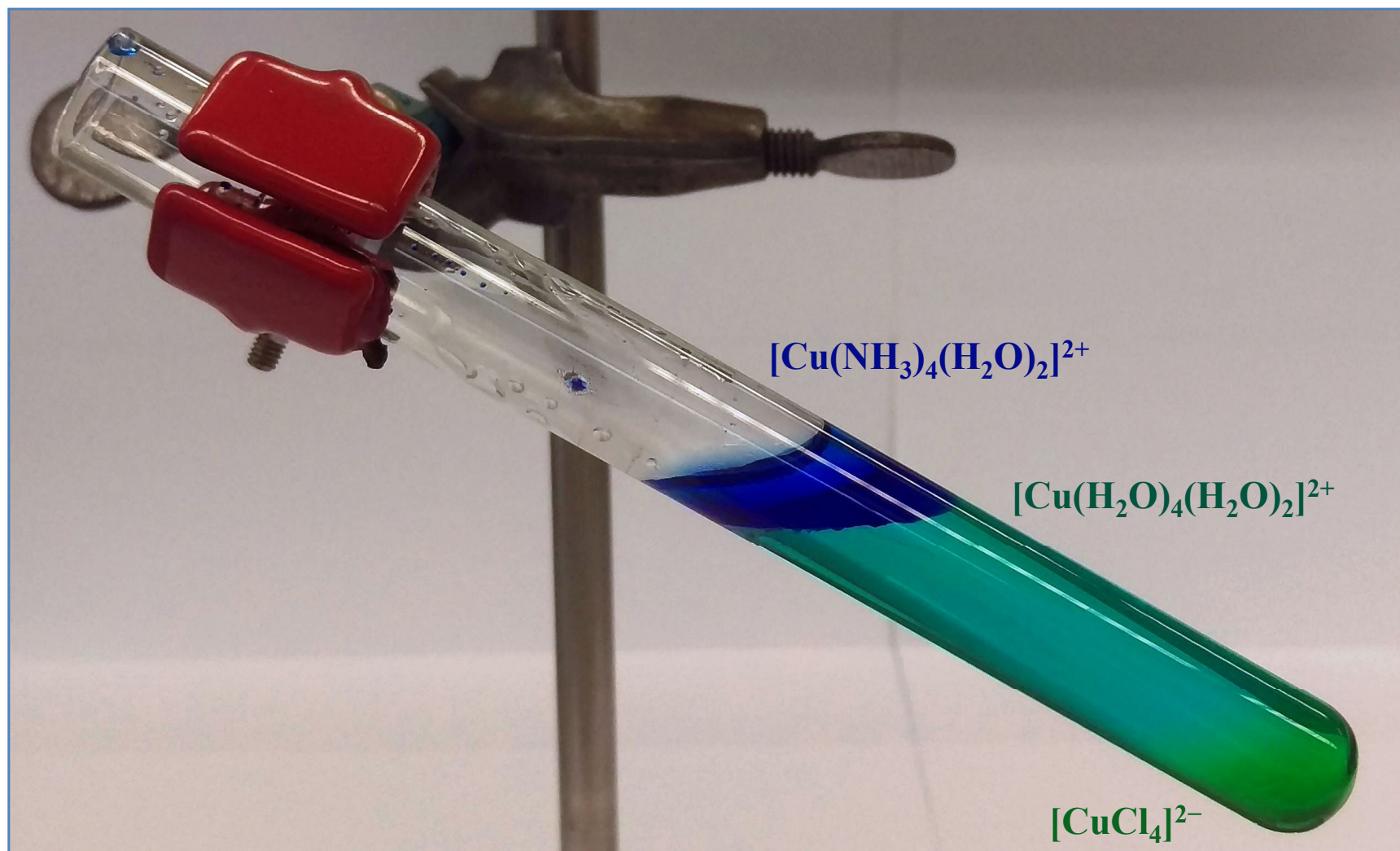
○ ravnotežne konstante nastajanja kompleksnih iona

- opisuju ravnoteže prilikom nastajanja kompleksnih spojeva u otopinama, npr:



- $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ se ne pojavljuje u drugoj konstanti jer je koncentracija čvrste tvari konstantna i uključena u K_f
- recipročna vrijednost K_f je konstanta nestabilnosti, K_{nest} koja odgovara reakciji u suprotnom smjeru:

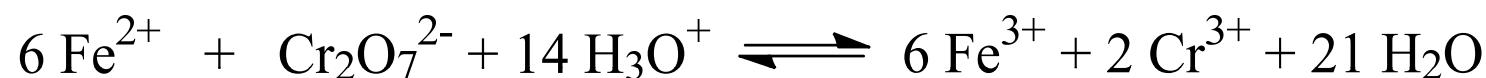
$$K_{\text{nest}} = 1 / K_f$$



Ravnoteža između kompleksnih spojeva bakra(II)

- konstante ravnoteža redoks reakcija

- konstante ravnoteže za oksidacijsko-redukcijske reakcije mogu se izračunati na sljedeći način
- primjerice, reakciji:



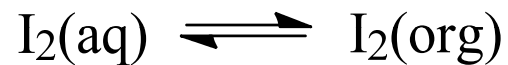
- odgovara konstanta ravnoteže:

$$K_{\text{redoks}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}$$

- konstante ravnoteža redoks reakcija općenito nisu dostupne u literaturi jer se mogu izvesti iz standardnog elektrodnog potencijala

○ ravnotežne konstante raspodjele

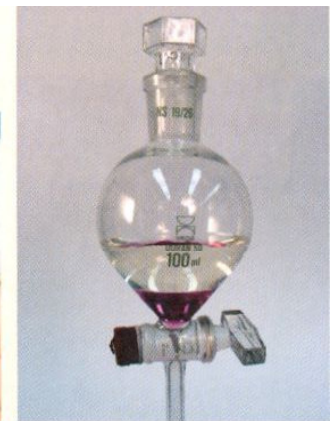
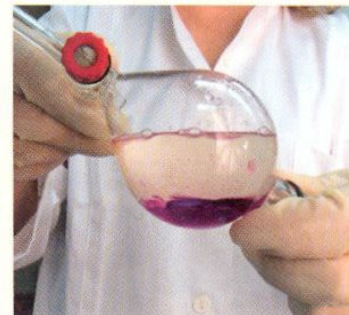
- opisuju raspodjelu otopljene tvari između dviju tekućih faza koje se međusobno ne miješaju
- primjerice, ravnoteža između otopina joda u vodi i organskoj fazi može se prikazati na sljedeći način:



$$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$$

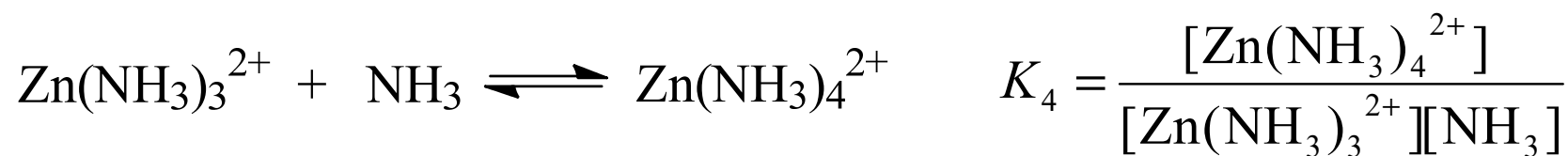
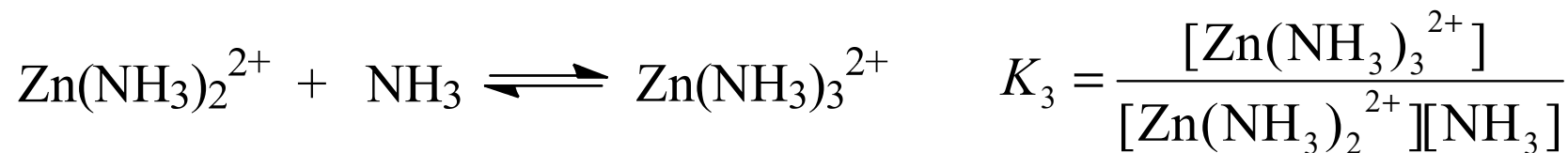
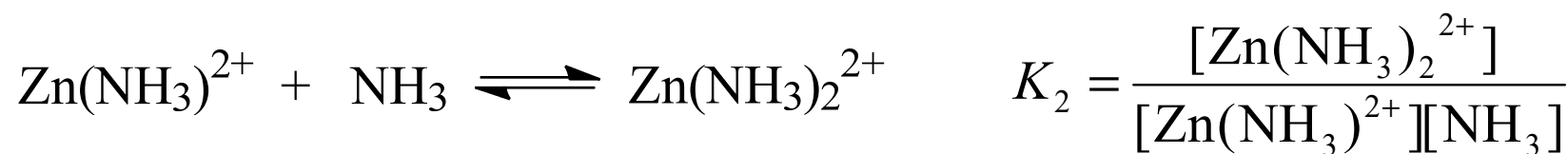
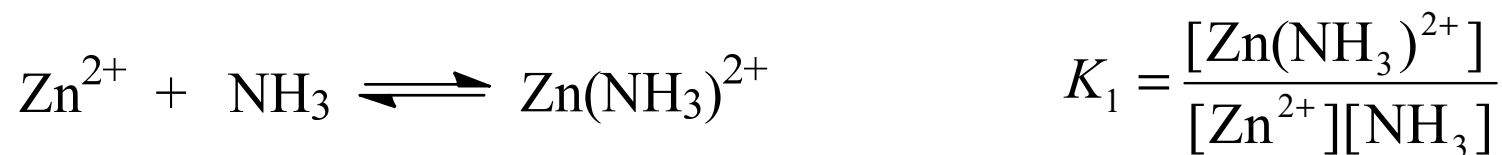
- konstanta ravnoteže K_d za ovaj proces često se naziva **particijski koeficijent** ili **koeficijent raspodjele**

Postupak pri razdvajanju
smjesa ekstrakcijom

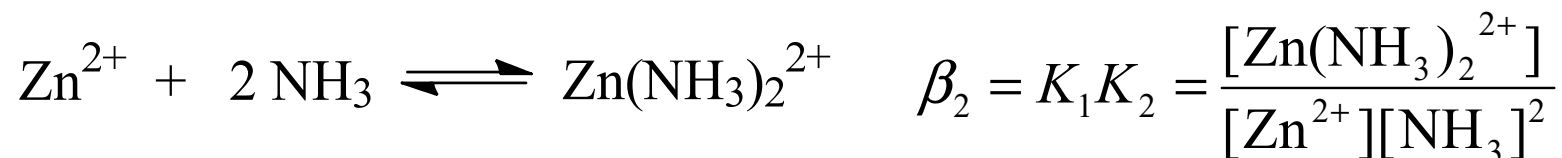


○ stupnjevite konstante ravnoteža

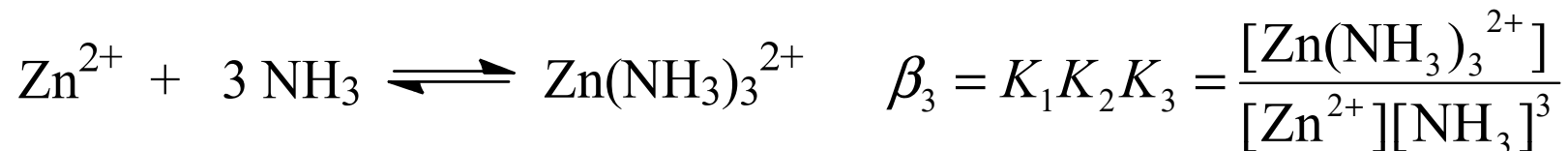
- mnogi elektroliti asociraju ili disociraju u stupnjevima
- konstanta ravnoteže može se napisati za svaki stupanj, npr.:



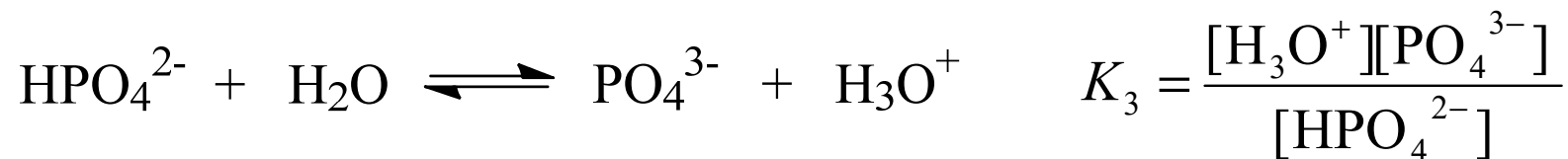
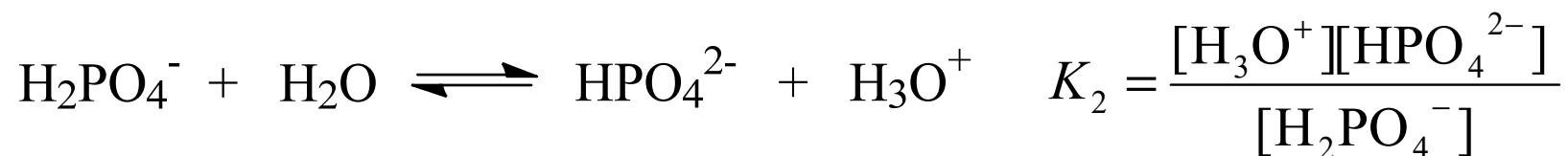
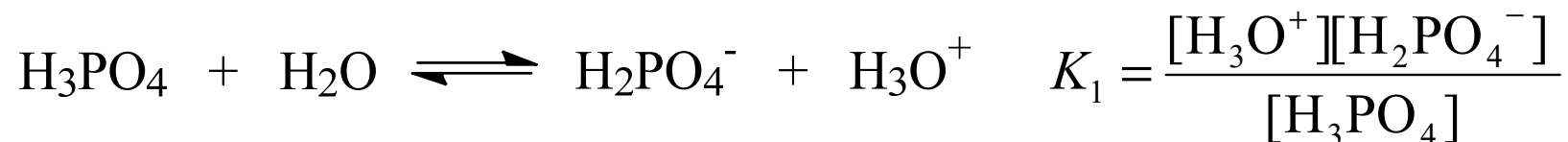
- konstante K_1 , K_2 , K_3 i K_4 nazivaju se **stupnjevitim konstantama nastajanja** 4 kompleksa
- **ukupne konstante nastajanja** dobivaju se međusobnim množenjem stupnjevutih konstanti
- označavaju se s β_n , gdje n označava množinu kompleksirajućih vrsta koje reagiraju s 1 molom kationa
- tako se ukupna konstanta nastajanja β_2 diamincinkovog(II) kationa može napisati kao:



- analogno, nastajanje triamincinkovog(II) kationa može se prikazati kao:



- veliki broj kiselina i baza podliježe stupnjevitom načinu disocijacije
- npr. u vodenoj otopini fosforne kiseline postoje sljedeće ravnoteže:



- za svaki sljedeći stupanj disocijacije, brojčane vrijednosti K_n postaju manje