Ravnotežja

Do sedaj smo obravnavali kemijska ravnotežja, ki so pomembna v analizni kemiji.
Primeri so obravnavali preproste sisteme, pri katerih smo upoštevali le eno ravnotežje.

V raztopinah pa je navadno prisotnih več zvrsti hkrati, zato med njimi nastopajo različna ravnotežja, ki jih moramo obravnavati kompleksno.

Postopna ravnotežja

Mnoga ravnotežja lahko obravnavamo v korakih. Za vsak korak lahko zapišemo samostojen izraz za ravnotežje z ustrezno konstanto.

Primeri: disociacija poliprotičnih kislin, nastanek kompleksov, ki vsebujejo več ligandov...

Postopna ravnotežja

Primer:
H_3PO_4

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$$

Postopna ravnotežja

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Postopna ravnotežja (primer)

pH 1,0 M fosforne kisline uravnamo na 7,0.

Izračunajte koncentracije posameznih

zvrsti v raztopini!

$K_{a1} = 7{,}5.10^{-2}$

$K_{a2} = 6{,}2.10^{-8}$

$K_{a3} = 4{,}8.10^{-13}$

$[H_3O^+] = 1.10^{-7}$

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

Prvi korak:

$$\frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \qquad \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{2-}]} \qquad \frac{K_{a3}}{[H_3O^+]} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^-]}$$

Nato izračunamo relativne množine posameznih zvrsti

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

$$\frac{7{,}5x10^{-2}}{10^{-7}} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 750000$$

$$\frac{6{,}2x10^{-8}}{10^{-7}} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0{,}62$$

$$\frac{4{,}8x10^{-13}}{10^{-7}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8x10^{-6}$$

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

Izrazi kažejo, da sta pri teh pogojih (pH=7) sta pomembni obliki $H_2PO_4^-$ in HPO_4^{2-}

Celotna koncentracija fosfata: 1,0 M torej sledi:

$1{,}0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

(Masna bilanca)

Če upoštevamo poenostavitev:

$1{,}0 = [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-]$

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{2-}]} = 0{,}62$$

$[HPO_4^{2-}] = 0{,}62\ [H_2PO_4^-]$

$1{,}0 = [H_2PO_4^-] + 0{,}62\ [H_2PO_4^-] = 1{,}62\ [H_2PO_4^-]$

$[H_2PO_4^-] = 1{,}0/1{,}62 = 0{,}617M$

TOPNOST OBORIN

- *kvalitativna analiza*
- *ločitev komponent (separiranja)*
- *gravimetrična analiza*
- *titrimetrične določitve (obarjalne titracije)*

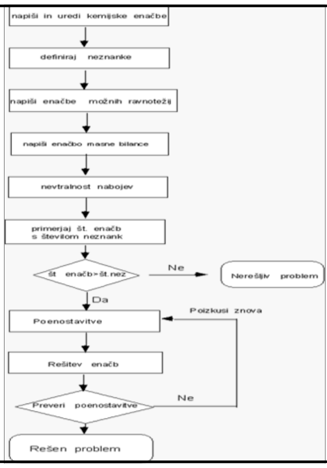
Ravnotežja

Stopnje pri reševanju kompleksnih ravnotežnih sistemov:

- Definirajmo količine, ki jih za nek sistem poznamo
- Definirajmo problem
- S kemijskimi reakcijami opišemo vsa možna ravnotežja

Ravnotežja sistematični pristop

- Zapišemo vse možne ravnotežne enačbe in upoštevamo značilne konstante
- Zapišemo masno bilanca
- Zapišemo enačbo nevtralnosti (bilanca nabojev)
- Določimo neznanke
- Rešimo sistem



Ravnotežja

Stopnje pri reševanju problema

- Masna bilanca in bilanca nabojev sta zelo pomemben del postopka
- Masna bilanca povezuje koncentracije različnih kemijskih zvrsti v raztopini!
- Bilanca nabojev zagotavlja elektonevtralnost!

Ravnotežja

- Primer masne bilance:

1M H_3PO_4

Masna bilanca:

$1,0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

Ravnotežja

AgBr v 0,010 M NH_3

AgBr <=====> Ag^+ + Br^-

Ag^+ + 2 NH_3 <======> $Ag(NH_3)_2^+$

NH_3 + H_2O <=======> NH_4^+ + OH^-

• MASNA BILANCA:

$[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$

$C_{NH3} = [NH_3] + [NH_4^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0,01$

Ravnotežja

Bilanca nabojev- enačba elektronevtralnosti:

- Število molov (vsota) pozitivnih nabojev mora biti enaka številu molov negativnih nabojev:

Primera:

$NaHCO_3$

$[Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$

$CaCl_2$

$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Ravnotežja

- ELEKTRONEVTRALNOST

KCl:

$[K^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

$Ca(ClO_3)_2$:

$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [ClO_4^-] + [OH^-]$

Splošno:

M_aX_b <=======> aM^{b+} + bX^{a-}

$b[M^{b+}] = a[X^{a-}]$

Primeri izračuna ravnotežij: (Prvi primer)

Izračunajte koncentracijo Ag^+ ionov, če nekaj trdnega AgCl dodamo v raztopino 0,1 M NaBr (Slabo topna substanca v stiku z anionom, ki tvori s srebrovimi ioni oborino)

Poznamo:

$[Na^+] = 0,1$ M

Želimo izračunati $[Ag^+]$!

- Ravnotežja:

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag+ + Cl-$

$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag+ + Br-$

- Konstante

$K_{sp\ AgBr} = [Ag^+] .[Br^-] = 4,9.10^{-13}$

$K_{sp\ AgCl} = [Ag^+] .[Cl]^- = 1,8.10^{-10}$

V raztopini imamo 4 zvrsti:

Na+, Ag+, Cl- in Br-

Koncentracija Na^+ se ne spreminja zaradi morebitnih reakcij, torej ostane 0,1M.

Imamo 3 neznanke in 2 algebrajski enačbi:

Upoštevati moramo še masni bilanci in bilanco nabojev:

Vsak srebrov ion v raztopino daje kloridni ion.
Nekaj srebra se obarja kot AgBr!

Elektronevtralnost:
Naboj sistema mora biti enak 0!

$[Na^+] + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$

$0,1 + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$

Imamo torej 3 enačbe s tremi neznanakami.
Sistem je matematično rešljiv!

$[Ag^+] .[Br^-] = 4,9.10^{-13}$
$[Ag^+] .[Cl]^- = 1,8.10^{-10}$
$0,1 + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$

Br- in Cl- izrazimo s pomočjo K_{sp}:
$[Br^-] = K_{spAgBr}/[Ag^+]$
$[Cl^-] = K_{spAgCl}/[Ag^+]$
sledi:
$0,1 + [Ag^+] = K_{spAgCl}/[Ag^+] + K_{spAgBr}/[Ag^+]$
$[Ag^+]^2 = -0,1 [Ag^+] + K_{spAgCl} + K_{spAgBr}$

Kvadratna enačba:
$X^2+01 X- 1,805x10^{-10} =0$

$[Ag^+] = 1,081 \times 10^{-8}$ M

Primeri izračuna ravnotežij: (Drugi primer)

- Izračunajte koncentracijo srebrovih ionov v 1,000 M NH_3, če je v enem litru raztopine 0,1 molov srebrovega nitrata! (Predpostavimo, da je koncentracija NH_4^+ ionov glede na NH_3 zanemarljiva!)

Ravnotežja v raztopini:

$$Ag^+ + NH_3 \xrightarrow{K_1} Ag(NH_3)^+ \quad + NH_3 \xrightarrow{K_2} Ag(NH_3)_2^+$$

- Konstante ravnotežja:

$$K_1 = 2{,}23x10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

$$K_2 = 6{,}90x10^3 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

2 enačbi, 4 neznanke!

$[Ag^+]$, $[Ag(NH_3)^+]$, $[Ag(NH_3)_2^+]$, $[NH_3]$

Masna bilanca, Elektronevtralnost!

Masna bilanca:
Celotna koncentracija srebrovih zvrsti mora biti 0,1 M torej sledi:

$$0{,}1 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Masno bilanco lahko izrazimo tudi z amoniakom:

$[NH_3] = 1 - [Ag(NH_3)^+] - 2 [Ag(NH_3)_2^+]$

(Vsaka kompleksna zvrst zmanjša prvotno koncentraciojo amoniaka!)

Na osnovi ravnotežnih konstant K_1 in K_2 lahko sklepamo, da bomo imeli za vsak mol $[Ag^+]$ 2340 molov $[Ag(NH_3)^+]$ in 6900 $[Ag(NH_3)_2^+]$ za vsak $[Ag(NH_3)^+]$

Torej je praktično vse srebro prisotno v raztopini v obliki $[Ag(NH_3)_2^+]$

Masna bilanca:

$0,1 = [Ag(NH_3)_2^+]$

$[NH_3] = 1 - 2 [Ag(NH_3)_2^+] = 0,8$

Tako poznamo koncentraciji dveh zvrsti. Ostali lahko izračunamo iz enačb ustreznih ravnotežij.

- Rešitev:

$[Ag(NH_3)^+] = [Ag(NH_3)_2^+]/6,90.10^3[NH_3] =$

$= 0,1/(6,90 \times 10^3 \times 0,8) = 1,84 \times 10^{-5}$

$[Ag^+] = [Ag(NH_3)^+]/2,34 \times 10^3[NH_3] =$

$= 1,84 \times 10^{-5}/(2,34 \times 10^3 \times 0,8) = 9,82 \times 10^{-9}$

Primeri izračuna ravnotežij: (Tretji primer)

- Izračunajte topnost AgCl v 1 M amoniaku!

$$AgCl \xrightarrow{K_{sp}} Ag^{+} + Cl^{-}$$

$+$

NH_3

$\downarrow K_1$

$Ag(NH_3)^{+}$

$+$

NH_3

$\downarrow K_2$

$Ag(NH_3)_2^{+}$

Ravnotežne konstante:

$K_{sp} = [Ag^{+}] . [Cl]^{-} = 1{,}8.10^{-10}$

$$K_1 = 2{,}23x10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^{+}]}{[Ag^{+}][NH_3]} \qquad K_2 = 6{,}90x10^3 = \frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag(NH_3)^{+}][NH_3]}$$

Iz prejšnjega primera lahko vidimo, da bo srebro v raztopini pretežno v obliki diamino kompleksa!

Enačbi za nastanek kompleksa lahko množimo

Bilanca mas ali elektronevtralnost:

$[Cl^{-}] = [Ag^{+}] + [Ag(NH_3)_2^{+}]$

ali

$[NH_3] = 1 - 2\,[Ag(NH_3)_2^{+}]$

Ker je srebro pretežno v obliki $[Ag(NH_3)_2^{+}]$, lahko zapišemo:

$[NH_3] = 1 - 2\,[Cl^{-}]$

Topnost AgCl lahko izrazimo s $[Cl^-]$!

$[Cl^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$

$[Ag^+] = K_{sp}/[Cl^-]$

Ob upoštevanju poenostavitev sledi:

$[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$

Uporabimo zvezo:

$$1{,}6x10^7 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$[Cl^-] = K_1K_2[Ag^+][NH_3]^2$

$[Cl^-] = K_1K_2K_{sp}[NH_3]^2/[Cl^-]$

$[NH_3] = 1 - 2[Cl^-]$

$[Cl^-] = K_1K_2 K_{sp}(1 - 2[Cl^-])^2/[Cl^-]$

$[Cl^-]^2 = K_1K_2K_{sp}(1 - 2[Cl^-])^2$

$[Cl^-]^2 = K_1K_2K_{sp}(1 - 4[Cl^-] + 4[Cl^-]^2)$

$0{,}985 [Cl^-]^2 + 0{,}015 [Cl^-] - 2{,}88.10^{-3} = 0$

$[Cl^-] = 5{,}4 .10^{-2}$ mol/L

$[Cl^-] = 0{,}121$ M

Primeri izračuna ravnotežij: (Četrti primer)

Izračunajte topnost kalcijevega oksalata pri pH 4!

Ravnotežja:

$$CaC_2O_4 \underset{}{\overset{K_{sp}}{\rightleftharpoons}} Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$+$$

$$H_3O^+$$

$$\Big\updownarrow K_{a2}$$

$$HC_2O_4^-$$

$$+$$

$$H_3O^+$$

$$\Big\updownarrow K_{a1}$$

$$H_2C_2O_4$$

Topnost določimo s koncentracija $[Ca^{2+}]$!

Zaradi poenostavitve uporabimo simbole:

$[H_3O^+] = [H]$

$[Ca^{2+}] = [Ca]$

$[C_2O_4^{2-}] = [Ox]$

$[HC_2O_4^-] = [HOx]$

$[H_2C_2O_4] = [H_2Ox]$

Ravnotežne konstante:

$K_{sp} = [Ca][Ox] = 1{,}6 \times 10^{-8}$

$$K_{a1} = \frac{[H][HOx]}{[H_2Ox]} = 8{,}8x10^{-2} \qquad K_{a2} = \frac{[H][Ox]}{[HOx]} = 5{,}1x10^{-5}$$

$[H] = 1{,}0 \times 10^{-4}$

Koncentracija kalcija mora biti enaka vsoti koncentracij vseh oksalatnih oblik:

$[Ca] = [Ox] + [HOx] + [H_2Ox]$

Upoštevamo nekatere poenostavitve:

Oksalatne zvrsti:

$$\frac{K_{a1}}{[H]} = \frac{[HOx]}{[H_2Ox]} = 880 \qquad \frac{K_{a2}}{[H]} = \frac{[Ox]}{[HOx]} = 0{,}51$$

Pri pH 4 lahko predpostanimo, da je koncentracija $[H_2Ox]$ zanemarlljiva.

HOx in Ox sta praktično v razmerju 2:1

Masna bilanca:

[Ca] =[HOx] + [Ox]

Rešitev:

Kot parameter rešitve izberemo Ca, ki bo tudi merilo topnosti kalcijevega oksalata!

[Ca] =[HOx] + [Ox]

$[Ox] = K_{sp}/[Ca]$

$[HOx] = [Ox][H]/K_{a2} = 1{,}96\ [Ox]$

[Ca] = 1,96 [Ox] + [Ox] = 2,96 [Ox] =

$2{,}96\ K_{sp}/[Ca]$

$[Ca]^2 = 2{,}96 \times K_{sp}$ $\qquad [Ca] = 2{,}18 \times 10^{-4}$ M

Primer št. 5: Vpliv nastanka kompleksov na topnost oborin

$Zn(OH)_2$: Pri kakšni koncentraciji OH^- je topnost najmanjša?

1) RAVNOTEŽJA

$Zn(OH)_{2(s)}$ <=======> Zn^{2+} + 2 OH^-

$Zn(OH)_{2(s)}$ + $2OH^-$ <=======> $Zn(OH)_4^{2-}$

2) TOPNOST (s): $s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$

3) Ravnotežne konstante:

$K_{sp} = [Zn^{2+}].[OH^-]^2 = 1,2.10^{-17}$

$$K_f = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = 0,13$$

4) REŠITEV

$$s = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} + K_f[OH^-]^2$$

$$0 = \frac{ds}{d[OH^-]} = -\frac{2K_{sp}}{[OH^-]^3} + 2K_f[OH^-]$$

$$\frac{2K_{sp}}{[OH^-]^3} = 2K_f[OH^-]$$

$$[OH^-] = \sqrt[4]{\frac{2K_{sp}}{2K_f}} = \sqrt[4]{\frac{1,2.10^{-17}}{0,13}} = 9,8.10^{-5}$$