

Raztopine

Mnoge analizne metode temeljijo na opazovanju ravnotežnih sistemov, ki se vzpostavijo v raztopinah. Najpogosteje uporabljeno topilo je voda!

RAZTOPINE:

- topljenec
- topilo (voda)

(Enote za koncentracije!)

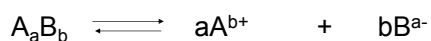
Raztopine

Poznati moramo:

- Splošne karakteristike vodnih raztopin
- Ravnotežne reakcije v raztopinah
- Izračune ravnotežnih sistemov (koncentracije posameznih kemijskih zvrsti)
- Upoštevati moramo odstopanja od idealnih lastnosti raztopin

Elektroliti

Elektrolit je substanca, ki pri raztapljanju (v vodi) daje ione



Prisotnost ionov omogoča električno prevodnost raztopin!

Elektroliti

Močni elektroliti:

Snovi, ki v vodi popolnoma disociirajo

Primeri:

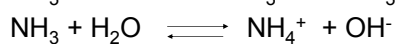
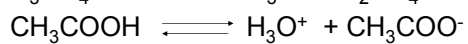
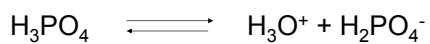
- HNO_3
- HCl
- NaOH
- soli (produkti nevtralizacije kislin in baz)

Elektroliti

Šibki elektroliti:

Substance, ki pri raztapljanju v vodi nepopolno ionizirajo. (V manjši meri povečajo električno prevodnost raztopin.)

Primeri:



Neelektroliti

Snovi, ki so v vodi topne, vendar ne disociirajo (Ne povzročajo električne prevodnosti.)

Primeri:

etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

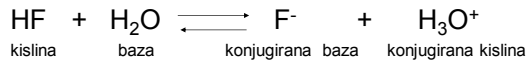
sladkor $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Kislina in baze

Brönsted Lowry , 1923

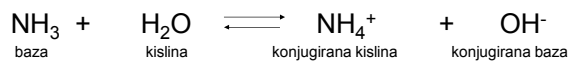
Kislina: Substanca, ki daje bazi proton

Primer:



Kislina in baze

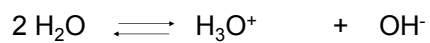
Baza: Substanca, ki od kisline sprejme proton



Kislina in baze

V navedenih primerih je voda delovala kot kislina ali baza (amfiprotično topilo)

Disociacija:



Delež disociacije čiste vode je zelo majhen. Samo 1 molekula od 10^7 disociira!

Kislina in baze

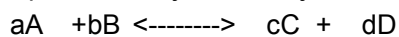
Jakost kislina/baz

Jakost zavisi od stopnje disociacije
(odvisna je od topila!)

	jakost pada		
Kislina	↓	Baze	↑
HClO ₄		ClO ₄ ⁻	
H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	
NH ₄ ⁺		NH ₃	
	↓		↑
	jakost pada		

Kemijsko ravnotežje

Splošna kemijska reakcija:

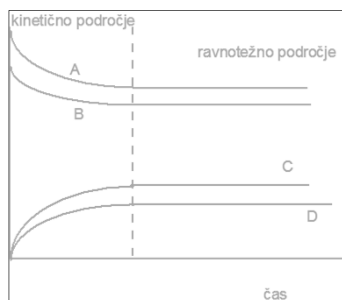


A in B sta reaktanta, C in D sta produkta
reakcije

Med reakcijo se zmanjšujeta koncentraciji
A in B in naraščata koncentraciji C in D.

V določeni točki se koncentracije reaktantov in
produktov več ne spreminjajo. Vzpostavi se
kemijsko ravnotežje

Kemijsko ravnotežje



Kemijsko ravnotežje

Kemijsko ravnotežje je dinamično ravnotežje.

Spremembe v sistemu spremenijo pogoje za kemijske reakcije. Ob zunanji spremembi se vzpostavi novo ravnotežje.

Kemijsko ravnotežje

Na ravnotežne koncentracije vplivajo:

- specifičnost reakcije
- začetne koncentracije reaktantov

Ostali parametri:

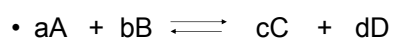
- temperatura
- tlak
- specifični pogoji

Sprememba teh parametrov vpliv na sistem in povzroči premik ravnotežja (v smer produktov ali reaktantov)

Kemijsko ravnotežje

- Kvantitativni opis ravnotežja:

- Splošna reakcija



Kemijsko ravnotežje

Aktivnost:

“Efektivna koncentracija zvrsti v raztopini”.

Podrobnosti pri fizikalni kemiji!!!

Aktivnost je proporcionalna koncentraciji
(izraženi v mol/L).

Kemijsko ravnotežje

Ravnotežni izraz:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[A], [B], [C], [D]

aktivnosti reaktantov in produktov

Kemijsko ravnotežje

K_{eq}

- Če spremenimo pogoje, moramo upoštevati, da se vrednost konstante ne spremeni!
- Sistem se spreminja tako, da se konstanta ne spreminja!

Kemijsko ravnotežje

Omejitve:

- Temperaturna odvisnost
- Velja za razredčene raztopine
- Velja pri določeni koncentraciji ionov (ionski moči) raztopine

Aktivnost, ionska moč, molarne koncentracije

Pri obravnavi kemijskih ravnotežij bomo zaradi enostavnosti uporabljali molarne koncentracije, pri čemer se moramo zavedati morebitnih napak zaradi poenostavitve. Pravilneje bi bilo uporabljati aktivnosti.

- Povezava aktivnost-koncentracija (podrobnejša obravnava pri fizikalni kemiji!)

Kemijsko ravnotežje

Vpliv elektrolitov

- Idealne raztopine:

Ravnotežne konstante so neodvisne od koncentracije elektrolitov

- Realne raztopine:

Konstante se v prisotnosti elektrolitov spreminjajo. To povzroča odstopanja od idealnosti

Vpliv elektrolitov na ravnotežje:

Prisotnost ionov v raztopini povzroča elektrostatske interakcije med ioni. Ta vpliv je odvisen od števila ionov in njihovega naboja
ionska moč!

Vpliv elektrolitov na ravnotežje:

Ionska moč

$$\mu = 0,5(c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_3 Z_3^2 + \dots)$$

Primer:

Izračunajte ionsko moč 0,1M raztopine KCl in 0,1M Na₂SO₄!

Ionska moč

KCl

$$\begin{aligned} \bullet \mu &= 0,5([K^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2) = \\ &0,5(0,1 + 0,1) = 0,1 \end{aligned}$$

Na₂SO₄

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5([Na^+] \times 1^2 + [SO_4^{2-}] \times 2^2) = \\ &0,5(0,2 + 0,1 \times 4) = 0,3 \end{aligned}$$

Aktivnost vs. koncentracija

Razen v zelo razredčenih raztopinah je efektivna koncentracija ionov manjša, kot je njihova dejanska koncentracija.

Aktivnost izraža »efektivno« koncentracijo

Aktivnost:

$$a_i = f_i [i]$$

f_i aktivnostni koeficient za zvrst i
 $[i]$ molarna koncentracija

Aktivnostni koeficient

Vzpostavlja zvezo med aktivnostjo in koncentracijo

Odvisen je od:

- Ionske moči raztopine
- Velikosti ionov
- Naboja ionov
- Gibljivosti ionov

Aktivnostni koeficient

Debye-Hückel:

Vodne raztopine pri 25°C

$$-\log f_i = \frac{0,5Z_i^2\sqrt{\mu}}{1 + 0,33\alpha_i\sqrt{\mu}}$$

Z_i naboj iona

μ ionska moč raztopine

α_i efektivni premer hidratiziranega iona

Aktivnost vs koncentracija

Zelo razredčene raztopine:

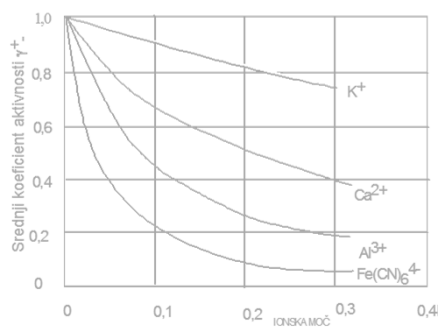
$f_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow c_i$

Za μ do 0,1 $f_i < 1$ in $a_i < c_i$

$\mu > 0,1$ zapleteno obnašanje

$\mu < 0,01$ brez posebnih pridržkov lahko uporabljamo molarne koncentracije

Vpliv ionske moči na koficiente aktivnosti



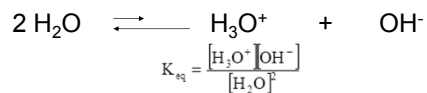
Pomembna ravnotežja v analizni kemiji

- DISOCIACIJA VODE
- PROTOLISTKA RAVNOTEŽJA ŠIBKIH KISLIN IN BAZ
- NASTANEK KOORDINACIJSKIH SPOJIN
- HETEROGENA RAVNOTEŽJA
- OKSIDACIJSKO REDUKCIJSKA RAVNOTEŽJA
- PORAZDELITEV MED DVEMA TEKOČIMA FAZAMA

Pomembna ravnotežja- konstante

K_w	ionski produkt vode
K_a	disociacijska konstanta kislin
K_b	disociacijska konstanta baz
K_{sp}	topnostni produkt
K_f	tvorbena konstanta (kompleksi, kelati)
K_d	porazdelitveno (distribucijsko) ravnotežje

Disociacija vode



Koncentracija $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in $[\text{OH}^-]$ je mnogo manjša od $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ je praktično konstantna $\cong 55,5 \text{ M}$, zato lahko zapišemo:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1.10^{-14}$$

Disociacija vode- primer (1)

0,1 mola NaOH dodamo v 1 l čiste vode
Določite pH!

$[\text{OH}^-]$ iz NaOH = 0,1 M, $[\text{OH}^-]$ iz vode = 10^{-7} M
($[\text{OH}^-]$ iz vode je zanemarljiva)

K_w je konstantna zato:
 $K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$

Disociacija vode- primer (1)

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/0,1 = 10^{-13}$ M

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(10^{-13}) = 13$

V praksi lahko predpostavimo, da je koncentracija $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in $[\text{OH}^-]$ zaradi disociacije vode zanemarljiva.

Disociacija vode- primer (2)

Izračunajte pH 10^{-8} M HCl!

Če predpostavimo, da prihajajo ioni $[\text{H}_3\text{O}^+]$ iz HCl, bo izračunani pH 8.

Torej bo dodatek kisline v vodo povzročil bazičnost raztopine
Napačen sklep!

Disociacija vode- primer (2)

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iz vode}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{kisl}}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iz vode}}$$

Če napišemo $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iz vode}}$

sledi:

Disociacija vode- primer (2)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + 1,0 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

$$10^{-14} = (x + 1,0 \cdot 10^{-8}) \cdot (x)$$

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

Rešitev:

$$x = -10^{-8} + [(10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}]^{1/2} = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,98$$

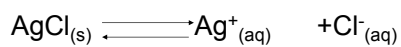
Torej povzroči dodatek majhne množine kisline v vodo KISLOST raztopine!

Topnostni produkt – K_{sp}

Topnostni produkt ima pomen za snovi, ki so v vodi slabo topne.

Njihova topnost je povezana z disociacijo

Primer:



Topnostni produkt – K_{sp}

Konstanta ravnotežja:

$$K_{eq} = \frac{[Ag^+]_{(aq)} [Cl^-]_{(aq)}}{[AgCl]_{(s)}}$$

V ravnotežju je raztopina nasičena s srebrovimi in kloridnimi ioni.

Pri teh pogojih je v raztopini tudi nekaj trdnega AgCl.

V enačbah kemijskih ravnotežij zapišemo za aktivnost trdne faze (AgCl) 1.

Topnostni produkt- Primer (1)

Izračunajte topnost AgCl v vodi pri 20°C in jo izrazite v g/100ml ($K_{sp} = [Ag^+].[Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-10}$)

Iz ravnotežja (kemijska reakcija) sledi:

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

$$1,0 \cdot 10^{-10} = [Ag^+]^2$$

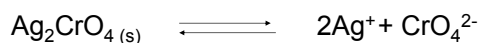
$$[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{topnost AgCl: } 1 \cdot 10^{-5} \times 0,1 \text{ L} \times 143,32 \text{ g/mol} = 1,43 \times 10^{-4} \text{ g/100ml}$$

Topnostni produkt- Primer (2)

Izračunajte koncentracijo srebrovih ionov, v 0,01 M natrijevem kromatu!

$$(K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-12})$$



Topnostni produkt- Primer (2) nadalj.

$$K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{CrO}_4^-] \text{ (iz Ag}_2\text{CrO}_4) + [\text{CrO}_4^-] \text{ (iz Na}_2\text{CrO}_4)$$

Glede na majhno topnost, lahko smatramo, da je $[\text{CrO}_4^{2-}]$ (iz Ag_2CrO_4) zanemarljiva

Topnostni produkt- Primer (2) nadalj.

Sledi:

$$K_{sp} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^-] = 0,01 \text{ M}$$

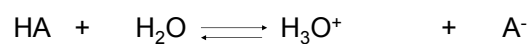
$$[\text{Ag}^+] = (K_{sp}/[\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$$

predpostavka je bila upravičena

Disociacija šibkih kislin in baz

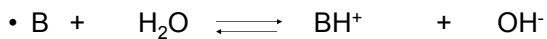
Šibke kisline:



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

Disociacija šibkih kislin in baz

- Šibke baze



$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Disociacija šibkih kislin (primer)

Izračunajte pH 0,1M raztopine šibke kisline s konstanto disociacije $2,24 \cdot 10^{-5}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 2,24 \cdot 10^{-5}$$

Lahko zapišemo $[H_3O^+] = [A^-]$

$[HA] = 0,1 M - [H_3O^+]$

iščemo $[H_3O^+] = X$

Disociacija šibkih kislin (primer), nadalj.

$$K_A = 2,24 \cdot 10^{-5} = X^2 / (0,1 - X)$$

Po preureditvi:

$$X^2 + 2,24 \cdot 10^{-5} X - 2,24 \cdot 10^{-5} = 0$$

Lahko rešimo kvadratno enačbo ali predpostavimo, da je množina disocirane kisline glede na nedisocirano zanemarljiva.

Disociacija šibkih kislin (primer), nadalj.

V tem primeru je

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = X = (2,24 \cdot 10^{-5} \times 0,1)^{1/2} \\ = 0,0015\text{M}; \quad \text{pH} = 2,82$$

Pri rešitvi kvadratne enačbe dobimo:

$$X = 0,00149 \text{ M}; \quad \text{pH} = 2,82$$

(V tem primeru ni bistvene razlike med obema postopkoma)

Disociacija šibkih kislin in baz

Pomni:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

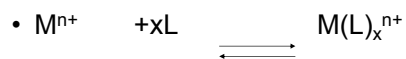
$$\text{pK}_A + \text{pK}_b = \text{pK}_w = 14$$

K_A uporabimo, če izračune pričenjamo s kislino (konjugirano kislino)

K_b pa v primeru baze (konjugirane baze)

Z zgornjimi zvezami lahko prevedemo pH v pOH ali K_A v K_b

Nastanek kompleksov

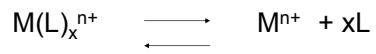


• Tvorbena konstanta

$$K_f = \frac{[\text{M}(\text{L})_x^{n+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}]^x}$$

Nastanek kompleksov

Če študiramo razpad kompleksa, lahko zapišemo tudi konstanto razpada (nestabilnosti)

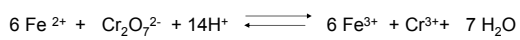


$$K_D = \frac{[M^{n+}][L]^x}{[M(L)_x^{n+}]}$$

Zveza med K_f in K_d : $K_D = 1/K_f$

Oksidacijsko redukcijska ravnotežja

REDOX sistemi



Podrobnosti teh ravnotežij bomo obravnavali kasneje!

PORAZDELITVENI (DISTRIBUCIJSKI) KOEFICIENT

Porazdelitveno (distribucijsko) ravnotežje)

Zveza med K_a in D; primer šibke kisline

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.

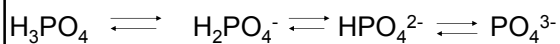
Postopna ravnotežja

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:



Postopna ravnotežja

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Postopna ravnotežja (primer)

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

Izračunajte koncentracije posameznih zvrsti v raztopini!

$$K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

$$[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$$

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

Prvi korak:

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

Nato izračunamo relativne množine posameznih zvrsti!

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

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

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

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

Postopna ravnotežja (primer),
nadalj.

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

Celotna koncentracija fosfata: 1,0 M torej sledi:
 $1,0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$
(Masna bilanca)

Če upoštevamo poenostavitev:
 $1,0 = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Postopna ravnotežja (primer),
nadalj.

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,62$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,62 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$1,0 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 0,62 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,62 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,0/1,62 = 0,617\text{M}$$

TOPNOST OBORIN

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

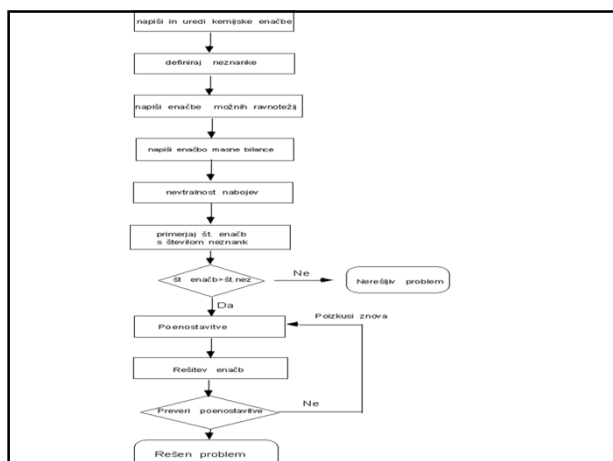
Ravnotežja

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 bilanco
- Zapišemo enačbo nevtralnosti (bilanca nabojev)
- Določimo neznanke
- Rešimo sistem



Ravnotežja

Stopnje pri reševanju problema

- Masna bilanca in bilanca nabojev sta navadno najtežji del postopka
- Masna bilanca povezuje koncentracije različnih kemijskih zvrsti v raztopini

Ravnotežja

- Primer masne bilance:

1M H₃PO₄

Masna bilanca:

$$1,0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Ravnotežja

AgBr v 0,010 M NH₃

AgBr \rightleftharpoons Ag⁺ + Br⁻

Ag⁺ + 2 NH₃ \rightleftharpoons Ag(NH₃)₂⁺

NH₃ + H₂O \rightleftharpoons NH₄⁺ + OH⁻

- MASNA BILANCA:

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-]$$

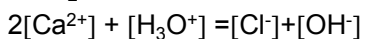
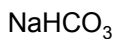
$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01$$

Ravnotežja

Bilanca nabojev- enačba elektronevtralnosti:

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

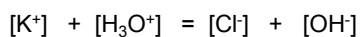
Primeri:



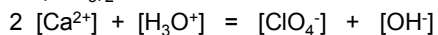
Ravnotežja

- ELEKTRONEVTRALNOST

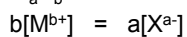
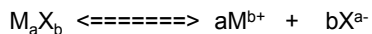
KCl:



$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$:



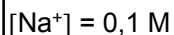
Splošno:



Primeri izračuna ravnotežij: (Prvi primer)

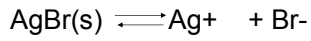
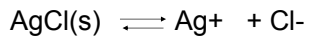
Izračunajte koncentracijo Ag^+ ionov, če nekaj trdnega AgCl dodamo v raztopino 0,1 M NaBr !
(Slabo topna substanca v stiku z anionom, ki tvori s srebrovimi ioni oborino)

Poznamo:



Želimo izračunati $[\text{Ag}^+]!$

• Ravnotežja:



• Konstante

$$K_{\text{sp AgBr}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{\text{sp AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

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 algebrski 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!

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

$$0,1 + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

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

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$0,1 + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

Br⁻ in Cl⁻ izrazimo s pomočjo K_{sp}:

$$[\text{Br}^-] = K_{\text{spAgBr}} / [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{spAgCl}} / [\text{Ag}^+]$$

sledi:

$$0,1 + [\text{Ag}^+] = K_{\text{spAgCl}} / [\text{Ag}^+] + K_{\text{spAgBr}} / [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = -0,1 [\text{Ag}^+] + K_{\text{spAgCl}} + K_{\text{spAgBr}}$$

Kvadratna enačba:

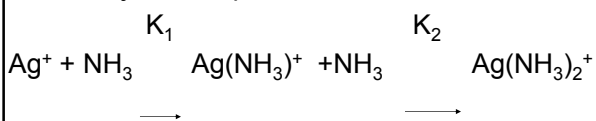
$$X^2 + 0,1 X - 1,805 \times 10^{-10} = 0$$

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

Primeri izračuna ravnotežij: (Drugi primer)

- Izračunajte koncentracijo srebrovih ionov v 1,000 M NH₃, če je v raztopini 0,1 molov srebrovega nitrata! (Predpostavimo, da je koncentracija NH₄⁺ ionov glede na NH₃ zanemarljiva!)

Ravnotežja v raztopini:



- Konstante ravnotežja:

$$K_1 = 2,23 \times 10^3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_2 = 6,90 \times 10^3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

2 enačbi, 4 neznanke!

$[\text{Ag}^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, $[\text{NH}_3]$

Masna bilanca, Elektronevtralnost!

Masna bilanca:

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

$$0,1 = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Masno bilanco lahko izrazimo tudi z amoniakom:

$$[\text{NH}_3] = 1 - [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

(Vsaka kompleksna zvrst zmanjša prvotno koncentracijo amoniaka!)

Na osnovi ravnotežnih konstant K_1 in K_2 lahko sklepamo, da bomo imeli za vsak mol $[\text{Ag}^+]$ 2340 molov $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ in 6900 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ za vsak $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$

Torej je praktično vse srebro prisotno v raztopini v obliki $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$

Masna bilanca:

$$0,1 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$[\text{NH}_3] = 1 - 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,8$$

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

• Rešitev:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / 6,90 \cdot 10^3 [\text{NH}_3] =$$

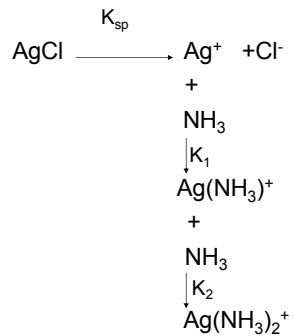
$$= 0,1 / (6,90 \times 10^3 \times 0,8) = 1,84 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] / 2,34 \times 10^3 [\text{NH}_3] =$$

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

Primeri izračuna ravnotežij: (Tretji primer)

• Izračunajte topnost AgCl v 1 M amoniaku!



Ravnotežne konstante:

$$K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl]^- = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_1 = 2,23 \times 10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \quad K_2 = 6,90 \times 10^3 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

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 $[Cl^-]$!

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

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

Torej sledi:

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

Uporabimo zvezo: $1,6 \times 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$

$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}/[\text{Cl}^-] + K_1 K_2 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$

$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}/[\text{Cl}^-] + K_1 K_2 K_{\text{sp}} [\text{NH}_3]^2 / [\text{Cl}^-]$

$[\text{NH}_3] = 1 - 2 [\text{Cl}^-]$

$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}/[\text{Cl}^-] + K_1 K_2 K_{\text{sp}} (1 - 2 [\text{Cl}^-])^2 / [\text{Cl}^-]$

$[\text{Cl}^-]^2 = K_{\text{sp}} + K_1 K_2 K_{\text{sp}} (1 - 2 [\text{Cl}^-])^2$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}} + K_1 K_2 K_{\text{sp}}}{1 + 2 K_1 K_2 K_{\text{sp}}}}$$

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

Primeri izračuna ravnotežij: (Četrty primer)

Izračunajte topnost kalcijevega oksalata pri pH 4!

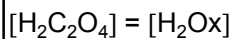
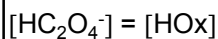
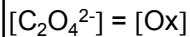
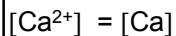
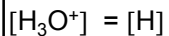
Ravnotežja:

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons{K_{\text{sp}}} \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$$

$$\begin{array}{c} + \\ \text{H}_3\text{O}^+ \\ \updownarrow K_{\text{a}2} \\ \text{HC}_2\text{O}_4^- \\ + \\ \text{H}_3\text{O}^+ \\ \updownarrow K_{\text{a}1} \\ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{array}$$

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

Zaradi poenostavitve uporabimo simbole:



Ravnotežne konstante:

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

$$K_{a1} = \frac{[H][HOx]}{[H_2Ox]} = 8,8 \times 10^{-2} \quad K_{a2} = \frac{[H][Ox]}{[HOx]} = 5,1 \times 10^{-5}$$

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

Koncentracija kalcija mora biti enaka vsoti koncentracij vseh oksalatnih oblik:

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

Upoštevamo nekatere poenostavitve:

Oksalatne zvrsti:

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

Pri pH 4 lahko predpostavimo, da je koncentracija $[H_2Ox]$ zanemarljiva.

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!

$$[\text{Ca}] = [\text{HOx}] + [\text{Ox}]$$

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

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

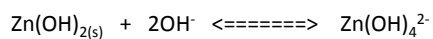
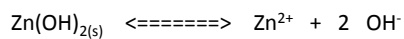
$$[\text{Ca}] = 1,96 [\text{Ox}] + [\text{Ox}] = 2,96 [\text{Ox}] = 2,96 K_{\text{sp}}/[\text{Ca}]$$

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

Primer št. 5: Vpliv nastanka kompleksov na topnost oborin

Zn(OH)₂: Pri kakšni koncentraciji OH⁻ je topnost najmanjša?

1) RAVNOTEŽJA



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

3) Ravnotežne konstante:

$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-17}$$

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

4) REŠITEV

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

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2K_{sp}}{2K_f}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{0,13}} = 9,8 \cdot 10^{-5}$$
